UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE FIZICĂ

Prof. dr. IANCU IOVA

SPECTROSCOPIE ȘI LASERI

partea I

IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7719

BUCUREȘTI 1984

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE FIZICĂ

Prof. dr. IANCU IOVA

SPECTROSCOPIE ȘI LASERI

partea I

247385
B.C.U. - IASI

BUCUREȘTI 1984

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. 32284
Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi
Bibl. Facultăţii de fizică
I. III-7719

Prezentul curs este destinat studenţilor din anul IV de la Facultatea de Fizică, dar poate fi consultat şi de cadre din învăţământ şi cercetare în pregătirea lor postuniversitară.

Textul, redactat în concordanţă cu prevederile planului de învăţământ, a fost analizat în colectivul de catedră care s-a declarat de acord cu multiplicarea în actuala redactare.

BCU IAŞI / UAIC UNIVERSITY LIBRARY

CUVINT INAINTE

Una dintre cele mai senzaţionale şi mai utile realizări ale minţii omeneşti în secolul nostru,o constituie descoperirea generatoarelor de radiaţii amplificate prin emisie stimulată, denumite curent laser,deşi pentru diferite domenii spectrale au nume diferite (laseri pentru domeniul spectral vizibil,maseri pentru domeniul de microunde,iraseri pentru domeniul infraroşu, xraseri pentru domeniul X ş.a.m.d.

Prin proprietăţile deosebite ale acestor radiaţii(putere, direcţionalitate şi grad de coerenţă extraordinar de mari),şi tipuri de interacţie cu mediile fizice prin care se propagă (cum sînt interacţiile neliniare),interacţii care deschid perspective nebănuit de mari în investigarea structurii materiei,în descoperirea de noi taine ale acesteia,de noi aplicaţii în dezvoltarea ştiinţei şi tehnicii,activităţilor economice.

Ca un proces dialectic al dezvoltării,laserii contribuie într-o foarte mare măsură,în zilele noastre,la dezvoltarea impetuoasă a unuia dintre domeniile din ştiinţă care a contribuit în foarte mare măsură la realizarea lor,spectroscopia optică.

Spectroscopiştii au fost la început angajaţi în studierea unor noi materiale laser,prezentînd tranziţii potrivite pentru acţiune laser.Pe această cale au fost găsite multe tranziţii optice şi o mare cantitate de date spectrale noi,în special în domeniul infraroşu al spectrului.In acelaşi timp s-au obţinut informaţii spectrale utile studiind spectrele Raman în solide,lichide şi gaze folosind laserul ca sursă intensă de lumină.Pentru spectroscopia atomilor şi moleculelor,cel mai mare salt a fost făcut prin descoperirea efectului de deplasare Lamb.

Aceasta a condus la posibilitatea eliminării lărgirii Doppler şi atingerii unei rezoluţii corespunzătoare lărgimii naturale a liniei spectrale.

Cu creşterea numărului şi performanţei laserilor şi liniilor laser,a fost posibilă folosirea coincidenţelor accidentale cu tranziţiile electronice ale moleculelor,în scopul studierii fluorescenţei moleculelor.Cu ajutorul laserilor pulsaţi s-au putut studia fenomenele de relaxare legate de vibraţia moleculelor.Realizarea tehnicilor de generare a pulsurilor de durată scurtă,de

'ordinul picosecundelor, a permis dezvoltarea studiilor de relaxare în lichide şi solide.

O largă gamă de aplicaţii ale laserilor în spectroscopie a fost iniţiată odată cu realizarea laserilor de frecvenţă variabilă.

In acest curs, care se adresează în primul rînd studenţilor din anul IV secţia Fizică (dar nu numai lor), în limitele unui spaţiu restrîns, permis de planul de învăţămînt, voi fi redate pe scurt unele aspecte mai deosebite ale spectroscopiei atomice şi moleculare implicînd fizica laserilor şi aplicaţiile acestora precum şi procesele fundamentale şi principiile de funcţionare ale laserilor cu gaz şi cu solid (în special), pentru domeniile spectrale ultraviolet, vizibil şi infraroşu, Velmicile şi caracteristicile constructive ale laserilor nu fac obiectul acestui curs şi nici nu puteau fi cuprinse dat fiind numărul restrîns de pagini rezervate pentru redactarea lui. Aplicaţiile spectroscopiei şi spectroscopiei laser vor fi cuprinse în partea a II-a a acestui curs.

In timpul redactării acestui curs, autorul a avut privilegiul de a discuta cu prof.dr.Ioan-Iovit Popescu, Prof.Ath.Truţia şi Conf.dr.Ştefan Levai şi de a obţine sugestii foarte utile cu privire la structurarea acestuia şi corelarea lui cu alte discipline din planul de învăţămînt, fapt pentru care le rămîne profund îndatorat. Calde mulţumiri adresează autorul deasemenea tov. asist.dr. Tiberiu Tudor şi asist.dr. Floriana Ioxă pentru contribuţia deosebit de preţioasă la realizarea şi desfăşurarea lucrărilor practice de laborator aferente cursului. In sfîrşit, dar nu în ultimul rînd, autorul exprimă viile sale mulţumiri tovarăşului asistent Ionel Chera atît pentru participare la activităţile practice de specialitate cît mai ales pentru contribuţia promtă şi eficientă adusă la realizarea desenelor şi colaţionarea formulelor din text.

Autorul ar rămîne îndatorat tuturor celor care prin observaţii critice şi sugestii ar contribui la îmbunătăţirea acestui curs într-o eventuală nouă ediţie.

Prof.dr.Iancu Iova

Universitatea din Bucureşti
septembrie 1984

A. LASERI CU GAZE ATOMICE

CAPITOLUL I. EMISIA SI ABSORBTIA RADIATIEI DE CATRE SISTEMELE ATOMICE

După cum se ştie, atomii, ionii sau moleculele nu pot exista decît pe stări staţionare cărora le corespund valori energetice bine definite. Aceste stări sînt caracterizate prin numere cuantice. Valorile energiei sînt denumite nivele ale sistemului atomic. Dacă două sau mai multe stări cu aceeaşi energie, se zice că nivelul de energie este degenerat, iar numărul de stări pe acest nivel de energie, reprezintă multiplicitatea nivelului. Nu se face totdeauna o distincţie netă, între starea atomului şi nivelul său de energie; toate stările care au aceeaşi energie sînt considerate identice. De pe aceste stări staţionare se pot produce tranziţii cu emisie sau absorbţie de energie radiantă sau transferări de energie de la un sistem la altul. Dacă tranziţia este radiativă, frecvenţa radiaţiei emise sau absorbite de sistemul atomic sau molecular, este dată de postulatul frecvenţelor aparţinînd lui Niels Bohr:

$$h\nu = W_m - W_n \qquad (1)$$

unde W_m şi W_n sînt energiile stărilor între care au loc tranziţiile iar h este constanta lui Plank.

Nivelul sistemului atomic sau molecular, cu valoarea energetică cea mai mică se numeşte nivel fundamental, oricare alt nivel, este un nivel excitat. Se folosesc deasemenea noţiunile de stare fundamentală şi de stare excitată. Un sistem atomic ce se găseşte pe nivelul fundamental, nu poate decît să absoarbă energie radiantă. Nivelul fundamental este nivelul de referinţă, de la care se enumeră celelalte nivele, cu valorile crescînde ale energiei.

Cînd un sistem atomic se găseşte pe un alt nivel energetic decît cel fundamental, el poate trece pe un nivel inferior, cu emisie.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

radiantă, fără o cauză exterioară. Acest fenomen poartă numele de emisie spontană. Probabilitatea Amn ca un atom excitat pe nivelul m să treacă spontan pe nivelul n, în unitatea de timp, poartă numele de probabilitatea de emisie spontană.

In cazul nivelelor degenerate, probabilitatea Amn se calculează prin sumarea pe toate perechile de stări, corespondente, din grupele m şi n de nivele. Dacă este vorba despre un număr mare de sisteme atomice şi Nm este numărul de sisteme pe nivelul m, numărul total de tranziţii pe secundă de pe nivelul m, pe nivelul n va fi aproximativ Nm Amn, iar puterea radiată pe frecvenţa $\nu_{mn} = \frac{W_m - W_n}{h}$ va fi dată de relaţia $Nm.Amn.(W_m - W_n)$

Radiaţia spontană emisă de un atom este absolut independentă de cea emisă de alţi atomi, încît faza radiaţiilor emise spontan de un ansamblu de atomi, este o mărime aleatoare, iar aceste radiaţii sînt incoerente.

Tranziţiile între nivele atomice sau moleculare nu se produc numai spontan; ele pot fi şi stimulate prin radiaţii electromagnetice de frecvenţe potrivite. Prin urmare, probabilitatea totală pentru ca un sistem atomic să treacă în unitatea de timp de pe n nivelul m, pe un nivel inferior n este:

$$P_{mn} = A_{mn} + \rho_\nu . B_{mn} \qquad (2)$$

unde ρ_ν este densitatea de radiaţie de frecvenţă ν_{mn}, iar A_{mn} şi B_{mn} sînt constante caracteristice sistemului atomic. In prezenţa unei radiaţii de frecvenţă ν_{mn}, sistemul atomic trece deasemenea prin absorbţie de pe un nivel energetic inferior, pe un nivel superior. Probabilitatea unui astfel de eveniment este dată de relaţia :

$$P'_{nm} = \rho_\nu . B_{nm}. \qquad (3)$$

Aşadar, radiaţia emisă de un sistem atomic în prezenţa unei radiaţii exterioare este formată din tipuri de componente: emisie spontană, a cărei intensitate este proporţională cu Amn şi cu faza in dependentă de faza radiaţiei exterioare; emisie stimulată, a cărei intensitate este proporţională cu $\rho_\nu B_{mn}$ şi în fază cu radiaţia excitatoare exterioară. Studiul emisiei stimulate va şi constitui preocuparea principală din capitolele care urmează.

Din motive de simplificare a prezentării se va presupune că lărgimea spectrală a fiecărei linii atomice este atît de îngustă că distribuţia de energie în funcţie de frecvenţă, într-o linie este monotonă şi că se observă numai energia totală, emisă sau absorbită.

Se va presupune deocamdată că densitatea spectrală a energiei radiante, ρ_ν, este constantă pe domeniul lărgimii liniei spectrale.

Mărimile A și B, numite coeficienți Einstein, sînt legate între ele prin relațiile :

$$B_{mn} = B_{nm} \qquad A_{mn} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{mn} \tag{4}$$

Aceste relații sînt valabile în vid, pentru sisteme atomo-moleculare care nu au decît nivele de energie simple.

Cînd nivelele sînt degenerate, prima relație a lui Einstein devine:

$$g_m B_{mn} = g_n B_{nm} \tag{5}$$

unde g_m și g_n sînt greutățile statistice ale nivelelor m și n, respectiv. Cea de a doua relație nu se schimbă. In solide, indicele de refracție este foarte diferit de unitate și de aceea relația a doua din (4) este valabilă sub forma:

$$A_{mn} = \frac{8\pi h\nu^3 \eta^3}{c^3} B_{mn} \tag{6}$$

Rațiunea acestei modificări provine de la semnificația factorului multiplicativ al coeficientului Bmn. Acesta reprezintă numărul de moduri ale radiației într-un element de volum. Numerele d de unde care intervin în aceste calcule corespund frecvențelor înmulțite prin inversul vitezei de propagare prin mediu ($k = \frac{2\pi\nu}{v}$)

In acest fel, în relația (4), mărimea c se înlocuiește prin $v = \frac{c}{\eta}$

Ieșeori, pentru descrierea tranzițiilor între diferitele stări ale unui atom se folosește conceptul de timp de viață. Timpul de viață al unei stări este determinat direct de probabilitatea de tranziție de pe această stare. Denumim produsul p dt probabilitatea pentru ca un atom, inițial pe starea m, să părăsească această stare între momentele t și t + dt. Intervalul de timp dt trebuie să fie suficient de mic, pentru ca p.dt $\ll$ 1. Dacă p este independent de timp, numărul de atomi pe starea m va descreste exponențial, după legea :

$$N(t) = N_0 e^{-pt} \tag{7}$$

Numărul de atomi care părăsesc starea m între momentele t și t + dt este : $p N_0 e^{-pt} dt$. Timpul mediu de viață al unui atom pe starea m, este deci:

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^\infty t.p.N_0.e^{-pt}.dt = \frac{1}{p} \tag{8}$$

După relaţia (8), inversul probabilităţii de tranziţie, pentru un proces de relaxare dat, este timpul de viaţă al acestui proces. Dacă starea unui atom se schimbă prin mai multe procese de timpi de viaţă τ_1, τ_2, ..., τ_k, statistic independente, timpul de viaţă al stării se deduce din timpii de viaţă asociaţi fiecărui proces de relaxare, prin ecuaţia:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \cdots + \frac{1}{\tau_n} \qquad (9)$$

In cadrul mecanicii cuantice, probabilităţile de tranziţie între stările atomice se calculează pornind de la funcţiile de undă asociate acestor stări. In această secţiune interesează tranziţiile radiative, adică tranziţiile în care există un schimb de energie între atom şi cîmpul electromagnetic.

Acest schimb se produce prin intermediul radiaţiei dipolare electrică, noţiune introdusă deja în cadrul electrodinamicii clasice.

Electronii unui atom sînt caracterizaţi prin trei numere cuantice orbitale: n, ℓ, m şi un număr cuantic de spin s. Numerele cuantice orbitale sînt numere întregi, s este egal cu 1/2. n caracterizează variaţia radială a funcţiei de undă şi corespunde numărului cuantic principal din teoria lui Bohr. Pentru atomii de structură relativ simplă n determină esenţialmente energia electronului considerat. Numărul cuantic orbital ℓ poate lua valorile întregi cuprinse între valorile 0- (n-1) şi determină momentul unghiular orbital a cărui valoare este sensibil dată de produsul $\ell(\ell+1)h$.

Numărul cuantic m descrie orientarea vectorului momentului unghiular în raport cu un cîmp extern şi poate lua valorile dela $-\ell$ la $+\ell$, ceea ce înseamnă că pentru un ℓ dat, m are $2\ell + 1$ valori posibile. Fiecărui grup de numere cuantice îi este asociată o funcţie de undă, adică o stare diferită a electronului.

Cînd mai multe stări au aceeaşi energie, se zice, după cum s-a văzut mai înainte, că nivelul este degenerat. Degenerarea acestui nivel poate fi ridicată cu ajutorul unui cîmp, care poate fi complet din afară sau poate fi creat de către ceilalţi electroni ai atomului sau de către atomii vecini. Această ridicare de degenerare se poate traduce printr-o mică diferenţă de energie între stări. Cazul cel mai tipic de degenerare este cel asociat celor două direcţii posibile ale spinului electronic.

Cînd un atom posedă mai mulţi electroni, se poate să nu se ţină seama de cei care formează un strat saturat pentru calcula-

rea diferenţelor energiilor asociate tranziţiilor.
Aşa este cazul atomilor alcalini care nu au decît un electron activ ,şi alcalinopămîntoşi care au doi.

Un electron este desemnat prin literele s,p,d,f ... dacă numărul cuantic azimutal ℓ ,ia respectiv valorile o,1,2 sau 3 şi aşa mai departe. Notarea 3p semnifică faptul că electronul luat în consideraţie este definit de starea $n = 3$ şi $\ell = 1$.

Pentru descrierea stării unui atom cu mai mulţi electroni trebui amintit faptul că electronii unui atom sînt interschimbabili şi că,potrivit principiului de excluziune al lui Pauli,doi electroni nu pot să aibă în acelaşi timp toate numerele cuantice egale. De exemplu nivelul fundamental al litiului Li este descris simbolic prin $1s^2 2s$. Aceasta spune că există doi electroni,cu spinii opuşi,în starea 1s şi un electron în starea 2s.

Sume momentelor unghiulare orbitale ale acestor electroni este nulă,iar sume momentelor unghiulare de spin este 1/2. Prin urmare momentrul unghiular total este 1/2.

Ca unitate de moment unghiular se ia $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ .In acest context pentru atomi şi ioni momentul unghiular total astfel: Se face sume vectorială a momentelor unghiulare orbitale ale electronilor individuali şi a momentelor unghiulare de spin.

Momentele unghiulare orbitale sînt reprezentate printr-un vector caracterizat printr-un număr întreg L. Spinii dau un vector,caracterizat printr-un număr S ,întreg pentru un număr par de electroni şi semiîntreg pentru un număr impar. Momentul unghiular total $\vec{J}$ al atomului se obţine prin însumarea vectorilor $\vec{L}$ şi $\vec{S}$. Se vor utiliza simbolurile L,S,J pentru a desemna vectorii momentelor unghiulare, ale căror componente maximale sînt $L\hbar$, $S\hbar$, $J\hbar$. Cînd vectorii $\vec{L}$ şi $\vec{S}$ sînt invarianţi ai mişcării,se vorbeşte despre un cuplaj Russel-Saunders. In mecanica cuantică se demonstrează că la fiecare valoare a lui S există 2S + 1 configuraţii de spin diferite,posibile. Configuraţiile cu S =o sînt denumite singleţi,cele cu $S = \frac{1}{2}$ dubleţi,etc. Pentru un atom sau ion cu doi electroni,S poate lua valorile 0 sau 1 .

Un atom de acest tip va avea deci stări de singleţi şi de tripleţi. Un ansamblu de stări care au valori comune J ,L şi S poartă numele de termen. In general un termen va conţine stări care vor avea momente de orientări diferite. Multiplicitatea unui termen este M= 2J+ 1. Pentru atomii care satisfac cuplajul Russel-Saunders se utilizează următoarea simbolistică pentru desemnarea termenilor: In general un termen se prezintă sub forma:

$M X_J$,în care M reprezintă multiplicitatea termenului, iar X calitatea termenului S,P,D,F,G. etc.,depinzînd de valoarea momentului unghiular orbital L . Litera S (a nu se confunda cu numărul cuantic de spin) corespunde cazului cînd L =0, iar termenii P,D,F,G etc., valorilor L = 1,2,3,4 etc.

Elementele diferite ale unui multiplet se disting prin valoarea numărului cuantic intern J,caracterizînd momentul unghiular total. Dacă este necesar,se dă deasemenea configuraţia electronului excitat,printr-un număr care precede simbolul termenului.

Reluînd nivelul fundamental al litiului al cărui simbol este $2\ s\ ^2S_{1/2}$, stările excitate ale acestuia vor fi redate prin: $3\ s^2S_{1/2}$, $2\ p^2P_{3/2}$, $2\ p^2P_{1/2}$. In ultimele două stări electronul excitat 2p are un spin antiparalel cu momentul orbital. In general J variază prin valori întregi între |L- S| şi L + S. Astfel,dacă L = 0 , S = 1 conduce la trei valori diferite ale lui J : L-1 ,L, L+1. Dar dacă L = o, J n-ar putea lua decît valoarea.

O astfel de stare poartă numele de stare de triplet,deoarece există trei funcţii de undă independente care posedă aceeaşi energie; aceasta este starea $3\ S_1$.

Simbolistica bazată pe schema de cuplaj Russel-Saunders nu est este valabilă decît dacă interacţia între momentele unghiulare orbitale $\vec{\ell}_i$ ale electronilor cuplaţi în perechi să fie puternică, pentru a caracteriza mişcarea printr-un vector rezultant $\vec{L} = \sum \vec{\ell}_i$ constant. Deasemenea,pentru spinii individuali trebuie să se obţină $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$. Legile generale ale dinamicii arată că numai $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ este constant. L şi S nu sînt constante luate separat decît dacă interacţia spin-orbită este slabă în raport cu interacţiile spin-spin şi spin-orbită. Acest tip de cuplaj se întîlneşte la un număr foarte mare de elemente. Se verifică pe cale spectrală că în acest caz separarea între nivelele de energie ale unui multiplet este mică în raport cu diferenţa de energie între nivelele care au aceeaşi configuraţie electronică,însă diferite valori ale numărului cuantic orbital total.

Opus acestui tip de cuplaj este cuplajul care presupune o interacţie puternică între momentul unghiular orbital $\vec{\ell}_i$ şi momentul unghiular de spin $\vec{s}_i$,corespunzînd aceluiaşi electron. In acest caz fiecare $\vec{\ell}_i$ se cuplează cu momentul său corespondent de spin $\vec{s}_i$,formînd un moment unghiular total $\vec{J}_i$ al electronului individual. Diferiţii $\vec{J}_i$ sînt cuplaţi slab unul cu altul.Bineînţeles $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 + \ldots + \vec{J}_n$ este totdeauna o constantă a mişcării.

In acest caz se vorbeşte despre un cuplaj $\vec{J}$-$\vec{J}$ .Confirmarea acestui tip de cuplaj se face tot pe cale spectrală,cînd se constată că descompunerea Zeeman a liniilor nu urmează aceeaşi lege ca în cazul cuplajului Russel-Saunders.

Un cuplaj perfect $\vec{J}$ - $\vec{J}$ nu apare decît foarte rar. Se găsesc mai degrabă atomi de tip neon care se comportă astfel: electroni straturilor adînci urmează cuplajul Russel- Saunders,însă momentul unghiurilor total $\vec{J}$ al acestui strat se cuplează uşor cu momentul unghiular total al unui electron suplimentar de număr cuantic n mai mare.

Au fost luate în considerare pînă acum sistemele atomice şi moleculare izolate,fără să se ţină seama de influenţe externe.

Insă, cînd un ion este plasat într-o reţea cristalină,cîmpurile electrice şi magnetice care se exercită asupra lui influenţează profund structura nivelelor sale energetice.

Aceata este cazul ionului de crom din rubin,care are o mare importanţă în tehnologia laser. In rubin (Al_2O_3+o,o5 % Cr),ionul Cr^{+++} este înconjurat de ioni de oxigen care crează un cîmp cu simetrie sensibil octaedrică. Cîmpul cristalin,adică cîmpul electrostatic creat de ionii înconjurători,descompune nivelele de energie ale ionului de Cr^{+++} izolat. Acest cîmp este atît de puternic,încît nu numai că descompune nivelele,ci şi apropie nivelele cele mai de sus din grupul 4F de nivelele cele mai coborîte din grupul ^2G.(grupuri de nivele care sînt foarte îndepărtate la ionul izolat). Calculul descompunerii nivelelor unui ion printr-un cîmp cristalin se fondează pe teoria grupurilor. Aceasta inplică cercetarea,pentru un cristal dat,a reprezentării ireductibile a grupului său de simetrie.

Numărul de componente în care un nivel degenerat se poate descompune este determinat de această teorie. Deplasarea liniilor este determinată prin parametrii cîmpului cristalin prin metode de calcul foarte sofisticate ale mecanicii cuantice.
Acest schimb se produce prin intermediul radiaţiei dipolare electrică,noţiune introdusă deja în cadrul electrodinamicii clasice.

Fie o distribuţie de sarcini e_i ,localizate într-o regiune, reperate prin razele vectoare $\vec{r}_i$. Sarcina totală,activă,se consideră egală cu zero.Vectorul

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1} e_i \vec{r}_i \qquad (1o)$$

care este independent de originea sistemului de coordonate,poartă numele de moment electric dipolar al sistemului de sarcini.

Dacă sarcinile încep să oscileze cu frecvenţa ν , energia radiată de sistem, la o anumită viteză, este calculată corect chiar şi-n electrodinamica clasică. Aceasta este proporţională cu $\nu^4 \cdot |\mu|^2$. ţinîndu-se seama de reprezentările analitice

$$|\mu|^2 = |\mu_x|^2 + |\mu_y|^2 + |\mu_z|^2 \tag{11}$$

şi

$$\mu_x = \sum_{i=1}^{n} e_i x_i \tag{12}$$

In mecanica cuantică se calculează intensitatea radiaţiei dipolare electrice cu aceleaşi formule, dar momentul dipolar este înlocuit cu elementul de matrice corespunzător. Pentru o tranziţie din starea m în starea n , elementul de matrice este definit prin următoarele ecuaţii:

$$\mu_x(m,n) = e\int \psi_n^* X \psi_m \, dV \tag{13}$$

$$\mu_y(m,n) = e\int \psi_n^* Y \psi_m \, dV \tag{14}$$

$$\mu_z(m,n) = e\int \psi_n^* Z \psi_m \, dV \tag{15}$$

$$|\mu(m,n)|^2 = |\mu_x(m,n)|^2 + |\mu_y(m,n)|^2 + |\mu_z(m,n)|^2 \tag{16}$$

Probabilitatea de tranziţie între m şi n este dată, în acest caz, de relaţia:

$$A_{mn} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} \cdot |\mu(m,n)|^2 \tag{17}$$

Cînd este vorba despre nivele degenerate, probabilităţile de tranziţie se calculează prin sumare asupra tuturor stărilor terminale şi mediind peste toate stările iniţiale. Acest procedeu de calcul conduce la expresia:

$$A_{mn} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3 \cdot g_{mn}} \cdot |\mu(m,n)|^2 \tag{18}$$

cu

$$|\mu(m,n)|^2 = \sum_{i=1}^{g_m} \sum_{j=1}^{g_n} |\mu(m_i, n_j)|^2 \tag{19}$$

Din raţiuni de simetrie, în integralele (13)-(15) mai multe combinaţii de stări conduc la elemente de matrice nule.

Astfel de tranziţii se numesc tranziţii interzise.

Termenul interzis semnifică faptul că o tranziţie între aceste stări nu s-ar putea produce prin interacţie între momentul dipolar electric al atomului şi radiaţie. Tranziţiile permise sînt date de regulile de selecţie. Aceste reguli permit să se distingă perechile de stări care vor da un element de matrice nenul, pentru o radiaţie de dipol electric.

O stare a unui atom este pară sau impară după cum suma numerelor cuantice orbitale corespunzătoare tuturor electronilor atomului ($\sum l_i$) este ea însăşi pară sau impară. Deoarece partea corespunzătoare unei pături complete este totdeauna pară, se poate s-o nu se facă suma decît asupra numerelor cuantice orbitale ale electronilor de valenţă.

Regulile generale de selecţie sînt următoarele:

a)- O tranziţie trebuie să schimbe paritatea

b)- Pentru numărul cuantic intern total sînt posibile combinaţiile $\Delta J = 0$ sau ± 1. Este interzisă o tranziţie între două stări caracterizate de $J = 0$.

Atomii care pot fi descrişi cu cuplaje de tip Russel-Sannders [1 - 2] satisfac regulile de selecţie suplimentare următoare:

c) $\Delta L = 0, \pm 1$ -pentru numerele cuantice orbitale totale.

d) $\Delta S = 0$ -pentru numerele cuantice de spin, totale.

Cînd este vorba despre schimbarea stării unui singur electron, regulile de paritate impun o schimbare în valoarea lui L. In acest fel cea de-a treia regulă devine : $\Delta L = \pm 1$. Tranziţiile care fac să intervină stările a doi electroni, în acelaşi timp, sînt mult mai rare decît cele în care intervine un singur electron. Pentru o ugura aplicarea regulilor de selecţie, se pune un indice O la termenii impari. Din acelaşi motiv este practic să se sistematizeze nivelele de energie în grupe de singleţi, tripleţi, etc. Un astfel de exemplu îl poate constitui spectrul heliului atomic de pe figura 1, unde s-a scris prescurtat n^1S şi n^1P^o, respectiv.

Cînd o tranziţie dipolară electrică este interzisă între două stări, există în acelaşi timp o probabilitate de tranziţie nenulă care caracterizează alte procese, însă aceasta este mult mai mică. Aceasta înseamnă că tranziţiile interzise de regulile de selecţie vor avea loc în cîuda tuturor aparenţelor, dar mult mai rar.

Regulile de selecţie corespund unor reguli inviolabile pentru primele elemente din clasificarea periodică. Ele sînt mai puţin eficace pentru atomii complexi şi pentru interacţiile puternice

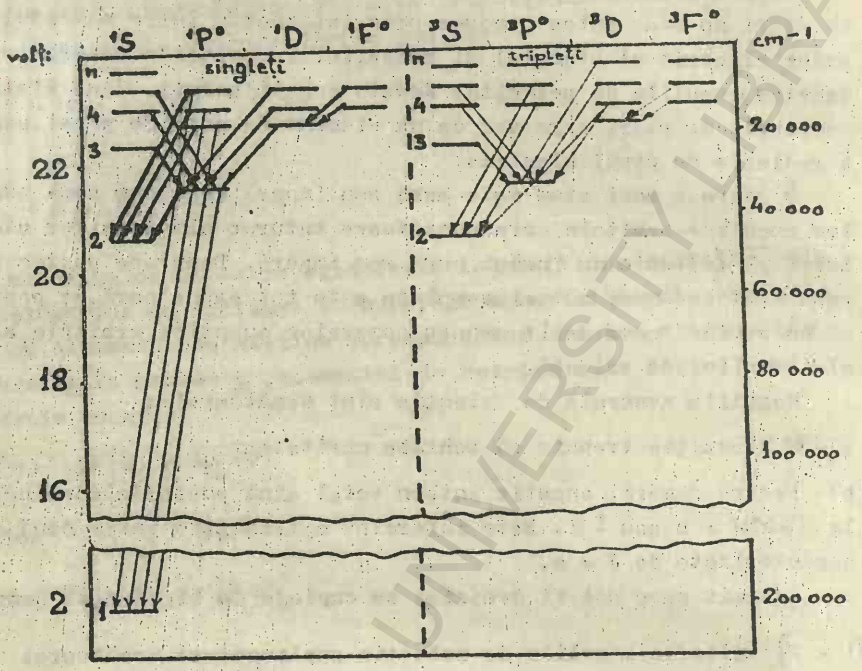


Fig.1. Nivele energetice la heliul atomic.

între atomi, cum este cazul ciocnirilor puternice și al cristalelor.

Starea atomului de pe care toate tranzițiile pe nivelele inferioare sînt interzise, poartă numele de stare metastabilă. O stare metastabilă are un timp de viață foarte lung. Un exemplu de acest fel îl constituie cel mai coborît nivel de triplet al heliului.

Alte elemente necesare înțelegerii emisiei stimulate sau alte detalii la elementele prezentate, cititorul poate găsi în lucrările de referință, special destinate [1 -11] .

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL II

INTENSITATEA LINIILOR SPECTRALE

Înainte de a intra în studiul detaliat al intensităţii liniilor spectrale este necesară precizarea termenului de „intensitate a unei linii" deoarece această noţiune deseori este înţeleasă în moduri diferite.

Prin intensitatea I a unei linii spectrale vom înţelege o mărime dată de puterea P a radiaţiei unităţii de volum, socotind că fenomenele de autoabsorbţie şi de împrăştiere ale radiaţiilor în limitele elementului de volum luat în consideraţie lipsesc. Modul în care influenţează aceste fenomene intensitatea liniilor spectrale va fi tratat separat.

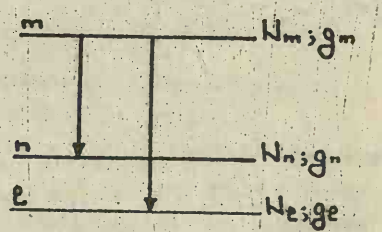
Pentru liniile spectrale de lărgime finită se va lua în considerare puterea integrală a radiaţiei raportată la toată lărgimea liniei. Neglijînd tranziţiile induse intensitatea unei radiaţii simple este dată de relaţia:

$$I_{mn} = N_m . A_{mn} . h\nu_{mn} \qquad (1)$$

Să examinăm cazul a două linii spectrale cu acelaşi nivel superior care apar prin tranziţiile m ⟶ n şi m ⟶ l (fig.1)

Raportul intensităţilor acestor două linii, exprimate prin relaţia (1), este

$$\frac{I_{mn}}{I_{ml}} = \frac{A_{mn}}{A_{ml}} \cdot \frac{\nu_{mn}}{\nu_{ml}} \qquad (2)$$



(Fig.1)

Se vede că în acest caz raportul intensităţilor celor două linii este determinat numai de raportul constantelor atomice (în particular de raportul probabilităţilor de tranziţie) şi al frecvenţei liniilor.

Înlocuind raportul A_{mn}/A_{ml} prin raportul intensităţilor cuantice de oscilaţie f_{mn}/f_{ml} sau al coeficienţilor Einstein B_{mn}/B_{ml} relaţia (2) capătă formele:

$$\frac{i_{mn}}{i_{me}} = \frac{g_n}{g_e} \cdot \frac{f_{nm}}{f_{em}} \cdot \left[\frac{\nu_{mn}}{\nu_{me}}\right]^3 \qquad (3)$$

$$\frac{i_{mn}}{i_{me}} = \frac{g_n}{g_e} \cdot \frac{B_{nm}}{B_{em}} \cdot \left[\frac{\nu_{mn}}{\nu_{me}}\right]^4 \qquad (4)$$

respectiv, unde g_n și g_e reprezintă greutățile statistice corespunzătoare nivelelor u și l. Folosind coeficienții B_{nm} și B_{em} raportul intensităților este proporțional cu raportul frecvențelor la puterea a patra, ceea ce concordă cu deducțiile electronineamicii clasice, potrivit căreia puterea radiației oscilatorului este proporțională cu ν^4.

Ca exemplu de comportare a intensității liniilor spectrale în acest context, să luăm dubletul serial al seriei fine $np^2P_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}} - n's^2S_{\frac{1}{2}}$. Acesta are nivelul superior comun pentru componentele dubletului $^2S_{\frac{1}{2}}$ și nivelul iferior dublu, reprezentat prin termenii $^2P_{1/2}$ și $^2P_{\frac{3}{2}}$ (Fig.2)

Pentru dubletul îngust $\nu_{mn}/\nu_{me} \simeq 1$ și ecuația (3) devine:

$$\frac{i(^2P_{1/2}, ^2S_{1/2})}{i(^2P_{3/2}, ^2S_{1/2})} = \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{f_1}{f_2} \qquad (5)$$

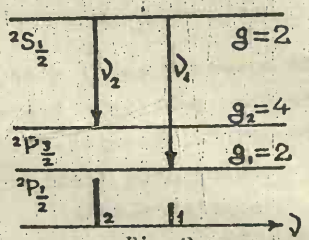


Fig.2

Determinările experimentale pentru liniile de Na I [2,3,4] arată că $f_1/f_2 \simeq 1$, de unde, ținînd seama de faptul că $g = 2J+1$ se obține:

$$\frac{i(^2P_{1/2}\ ^2S_{1/2})}{i(^2P_{3/2}\ ^2S_{1/2})} = \frac{g_1}{g_2} = \frac{1}{2}$$

In felul acesta, pentru dubletul îngust $^2P_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}\ ^2S_{\frac{1}{2}}$ intensitatea componentelor se raportează una la alta ca greutățile statistice corespunzătoare nivelelor inferioare ale acestora.

In cazul dubleților largi valoarea raportului frecvențelor din relația (3) va fi diferită de unitate. De exemplu pentru dubletul Tl I $^2P_{\frac{1}{2}}\ ^2S_{\frac{1}{2}}(\lambda\ 3775{,}7\text{Å})$; $^2P_{\frac{3}{2}}\ ^2S_{\frac{1}{2}}(\lambda\ 5350{,}5\ \text{Å})$ pentru care există deasemenea satisfăcută relația $f_1/f_2 \simeq 1$ se obține:

$$\frac{i_{TE}(^2P_{\frac{1}{2}}\,^2S_{\frac{1}{2}})}{i_{TC}(^2P_{\frac{3}{2}}\,^2S_{\frac{1}{2}})} = \frac{g_1}{g_2}\cdot\frac{f_1}{f_2}\cdot\left[\frac{\nu_1}{\nu_2}\right]^3 = \frac{2}{4}\cdot\left[\frac{26477}{18684}\right]^3 \simeq 1{,}4$$

După cum se vede, în acest caz componenta $^2P_{\frac{1}{2}}\,^2S_{\frac{1}{2}}$ este de 1,4 ori mai intensă decît componenta $^2P_{\frac{3}{2}}\,^2S_{\frac{1}{2}}$, spre deosebire de cazul precedent, al natriului, cînd prima componentă este de două ori mai slabă decît a doua.

Totuşi sînt destul de frecvente cazurile cînd componentele dubletilor sînt foarte apropiate şi prin urmare se poate lua $[\nu_1/\nu_2]^3 \simeq 1$. In felul acesta rezultă că pentru dubleţii înguşti raportul intensităţilor componentelor $\frac{i(^2S_{1/2}\rightarrow{}^2P_{1/2})}{i(^2S_{1/2}\rightarrow{}^2P_{3/2})}$ este dat de raportul probabilităţilor de tranziţie spontană $A_1/A_2 = g_1/g_2 = \frac{1}{2}$.

Să studiem acum cazul dubleţilor cu nivel inferior comun (fig 3)

Raportul intensităţilor celor două linii I_{me}, I_{ne} va fi în acest caz

$$\frac{I_{me}}{I_{ne}} = \frac{N_m}{N_n}\cdot\frac{A_{me}}{A_{ne}}\cdot\frac{\nu_{me}}{\nu_{ne}} \qquad (6)$$

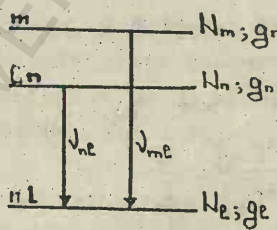


Fig.3

sau, în funcţie de intensitatea cuantică de oscilaţie:

$$\frac{I_{me}}{I_{ne}} = \frac{N_m}{N_n}\cdot\left[\frac{\nu_{me}}{\nu_{ne}}\right]\cdot\frac{f_{em}}{f_{en}}\cdot\frac{g_n}{g_m} \qquad (7)$$

Se vede că în acest caz raportul intensităţilor depinde nu numai de raportul probabilităţilor de tranziţie spontană sau de intensitatea cuantică de oscilaţie ci şi de concentraţia atomilor excitaţi pe nivelele superioare m şi n (N_m/N_n). Deoarece, în funcţie de condiţiile de excitare, populaţiile nivelelor superioare se pot comporta diferit, atunci şi raportul $\frac{N_m}{N_n}$ se poate schimba în funcţie de aceste condiţii.

Prin urmare în aceste cazuri nu se pot face deducţii cu caracter general, cu privire la raportul intensităţii liniilor.

De exemplu, se poate popula prin excitare optică unul din cele două nivele m sau n. Atunci în spectrul de fluorescenţă poate să apară numai una din aceste linii ν_{me} sau ν_{ne}, cealaltă poate lipsi. O astfel de experienţă se poate realiza uşor excitînd optic

una din liniile de rezonanţă ale natriului.

In cazul în care populaţiile nivelelor m şi n sînt în echilibru, atunci după legea lui Boltzmann

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} \cdot e^{-\frac{W_m - W_n}{kT}}$$

iar relaţia (7) devine:

$$\frac{i_{me}}{i_{ne}} = \frac{f_{em}}{f_{en}} \cdot \left[\frac{\nu_{me}}{\nu_{ne}}\right]^3 \cdot e^{-\frac{W_m - W_n}{kT}} \qquad (8)$$

Să luăm dubletul serial al seriei principale $ns^2S_{1/2} - n'p^2P_{1/2,3/2}$ (Fig.4)

Dacă acest dublet este îngust, atunci se poate lua aproximativ $[\nu_{me}/\nu_{ne}]^3 \simeq 1$ şi după relaţia(8) obţinem:

$$e^{-\frac{W_m - W_n}{kT}} \simeq 1 \Rightarrow$$

$$\frac{i(^2S_{1/2}\,{}^2P_{3/2})}{i(^2S_{1/2}\,{}^2P_{1/2})} = \frac{f_1}{f_2} \qquad (8')$$

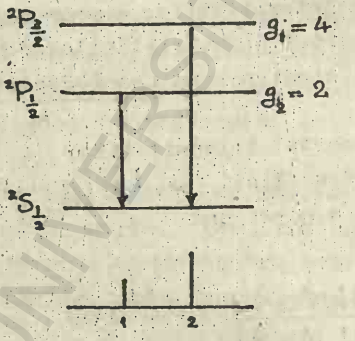


Fig.4

După datele experimentale $f_1/f_2 \simeq 2/1$ pentru dubleţii seriei principale, de unde rezultă că:

$$\frac{i(^2S_{1/2}\,{}^2P_{3/2})}{i(^2S_{1/2}\,{}^2P_{1/2})} = \frac{2}{1} \qquad (8'')$$

Dar raportul $2/1$ este egal cu raportul greutăţilor statistice ale nivelelor superioare $\frac{g_2}{g_1} = \frac{2}{1}$

In felul acesta raportul intensităţilor componentelor dubletului cu nivel inferior comun, este egal cu raportul greutăţilor statistice ale nivelelor superioare de dublet. Totuşi între cele două categorii de dubleţi, cu nivel comun superior sau inferior, există o diferenţă substanţială. Pentru dubleţii cu nivel superior comun, proporţionalitatea raportului intensităţilor componentelor cu raportul greutăţilor statistice se determină numai prin legi ale proceselor interne şi prin urmare nu depinde de condiţiile de excitare.

Pentru dubleţii cu nivel inferior comun, raportul intensităţilor componentelor depinde de condiţiile de excitare. Acest raport

este egal cu raportul greutăţilor statistice g_2/g_1 ,numai la distribuţia de echilibru a atomilor pe nivele,adică numai în condiţiile excitării, la echilibru termidinamic şi pentru cazul în care liniile care se raportă sînt foarte apropiate în spectru.

Pentru raportul probabilităţilor de tranziţie:

$$^2P_{\frac{3}{2}} \longrightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}} \quad \text{şi} \quad {}^2P_{\frac{1}{2}} \longrightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

se obţine:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{f_2}{f_1} = 1$$

,adică probabilităţile de tranziţie,de pe amîndouă nivelurile superioare $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ pe nivelul inferior comun $^2S_{1/2}$ sînt aceleaşi (pentru dubleţii înguşti.)

Extinderea legii proporţionalităţii raporteltor de intensităţi cu raportele greutăţilor statistice la multipleţi înguşti, cînd tranziţia se produce de pe un nivel de singlet,pe un nivel de o multiplicitate oarecare,a fost făcută de Dorgelo H.B. şi Burger H.C.[1]

In cazul în care despicat este nivelul superior,regula se respectă numai dacă este satisfăcută legea lui Boltzmann.Această generalizare se verifică uşor măsurînd intensităţile componentelor seriei principale şi celei de a doua serii secundare fine,SP şi PS respectiv. Se ştie din tratarea modelului vectorial al atomului,că liniile seriei principale şi ale celei de a doua serii secundare,pentru toate multiplicităţile,începînd cu trei,formează grupe de cîte trei linii,care se deosebesc una de alta prin intervale şi prin intensităţi relative.

Cu datele de mai sus se pot calcula aceste intensităţi. Pentru termenii P (L =1),caracterizaţi de numărul cuantic total de spin, S,numărul cuantic J ia următoarele trei valori:

$$J_1 = S + 1 \;,\quad J_2 = S \;,\quad J_3 = S - 1$$

In mod corespunzător intensităţile celor trei componente ale multipletului PS trebuie să se raporteze ca:

$$i_1 : i_2 : i_3 = g_1 : g_2 : g_3 = (2J_1 + 1) : (2J_2 + 1) : (2J_3 + 1) = (2S+3) : (2S+1) : (2S-1)$$

Pe tabelul V se poate urmări intensitatea relativă pentru toţi multipleţii seriei PS, începînd cu tripleţii şi terminînd cu decteţii.

Ornstein şi colaboratorii [2,3] au adoptat un procedeu foto-

TABELUL I

Intensităţile relative ale componentelor multipleţilor PS

Multiplicitatea		In valori numerice întregi	In % faţă de componenta cea mai intensă
Tripleţi	2 ; 1 ; o	5 : 3 : 1	loo: 6o: 2o
Cuărteţi	5/2;3/2;1/2	6: 4 : 2	loo: 66,7:33,3
Cvinteţi	3 ;2 ; 1	7: 5 : 3	loo: 71,4:43
Sexteţi	7/2; 5/2;3/2	8: 6 : 4	loo: 75:5o
Septeţi	4 ; 3 ; 2	9: 7 : 5	loo: 77:55
Octeţi	9/2:7/2:5/2	lo: 8 : 6	loo: 8o:6o
Noneţi	5 ; 4 ; 3	11: 9 : 7	loo: 82:64
Decteţi	11/2;9/2;7/2	12:lo : 8	loo: 83:67

metric simplu de determinare a intensităţilor relative ale liniilor apropiate,cu ajutorul căruia relaţiile teoretice au fost amănunţit verificate.

Această regulă a intensităţilor se generalizează uşor şi pentru cazurile cînd şi nivelele inferioare şi nivelele superioare sînt compuse din mai multe componente. Fie pentru exemplificare prima serie secundară de dubleţi.

Nivelele inferioare $^2P_{1/2,3/2}$ au greutăţile statistice 2 şi 4,iar nivelele superioare $^2D_{3/2,5/2}$,greutăţile statistice 4 şi 6 respectiv (fig.5)

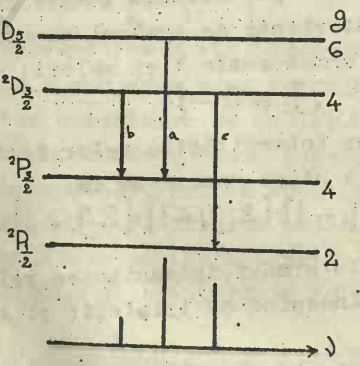


Figura 5

Schema nivelelor primei serii secundare a dubleţilor $^2D_{\frac{3}{2},\frac{5}{2}}$ $^2P_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$

In virtutea regulilor de selecţie,prin tranziţia între nivelele apar trei linii a, b , c . Dacă nivelele $^2D_{3/2}$ şi $^2D_{5/2}$ s-ar contopi,atunci liniile a şi b ar coincide şi ar rămîne două linii c şi (a +b),ale căror intensităţi s-ar raporta ca greutăţile statistice ale nivelelor inferioare:

$$\frac{I\,(a+b)}{I(c)} = \frac{4}{2} \qquad (9)$$

Natural,se poate presupune că intensitatea liniei (a+b) care apare ca rezultat al contopirii liniilor a şi b,este egală cu suma intensităţii acestora,adică

$$I\,(a+b) = I(a) + I(b)$$

de unde raportul (9),se poate transcrie sub forma:

$$\frac{I\,(a) + I\,(b)}{I\,(c)} = \frac{4}{2} \qquad (9')$$

Exact la fel,dacă s-ar contopi nivelele $^2P_{1/2}$ şi $^2P_{3/2}$,atunci s-ar contopi liniile b şi c ,şi s-ar obţine raportul:

$$\frac{I\,(a)}{I(b+c)} = \frac{I(a)}{I(b)+I(c)} = \frac{6}{4} \qquad (1o)$$

Din relaţiile (9') şi (1o) se determină două rapoarte I(a)/I(b) şi I(a)/I(c),de unde găsim că intensităţile componentelor dubleţilor primei serii secundare se raportă ca:

$$I(a) : I(b) : I(c) = 9:1:5$$

Prin urmare,dacă liniile apar prin tranziţiile între două nivele compuse,atunci intensitatea totală a liniilor,care apar prin contopirea nivelelor superioare sau inferioare în unul singur,se raportă una la alta ca greutăţile lor statistice inferioare sau superioare,respectiv.

Această regulă este cunoscută sub numele de regula sumei a lui Dorgelo-Burger.

In cazul primei serii secundare a tripleţilor $^3P_2\,^3D_{1,2,3}$; $^3P_1\,^3D_{1,2}$ şi $^3P_0\,^3D_1$ în baza regulii sumei se obţine: $[I(a)+I(b)+I(c)]:[I(d)+I(e)]:I(f) = 5:3:1$ cînd se contopesc nivelele superioare şi

$$[I(a)+I(d)+I(f)]:[I(b)+I(e)]:I(c) = 3:5:7$$

cînd se contopesc nivelele inferioare. Evident, aceste relaţii nu sînt suficiente pentru determinarea rapoartelor de intensităţi:

$$I(a):I(b):I(c):I(d):I(e):I(f).$$

In acest caz şi în cazuri mai complicate, intensităţile relative se determină după formulele deduse pentru prima dată de König [4] şi de asemenea de Sommerfeld şi Hönl [5]*

Cu aceste formule intensităţile relative ale componentelor unui multiplet dat se determină prin numerele cuantice L, S, J, după cum urmează: Tranziţia $L \longrightarrow L$

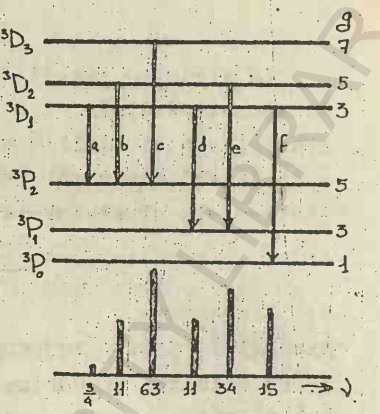


Fig.6. Schema nivelelor primei serii secundare a tripleţilor.

$$\begin{cases} i_{J,J} = (2J+1)\cdot\dfrac{[J(J+1)+L(L+1)-S(S+1)]^2}{J(J+1)} \\ i_{J,J-1} = \dfrac{[(L+S+1)^2-J^2]\cdot[J^2-(L-S)^2]}{J} \\ i_{J,J+1} = \dfrac{[(L+S+1)^2-(J+1)^2]\cdot[(J+1)^2-(L-S)^2]}{J+1} \end{cases} \tag{11}$$

Tranziţia $L \longrightarrow L-1$

$$\begin{cases} i_{J,J} = (2J+1)\cdot\dfrac{[(J+S+1)^2-L^2]\cdot[L^2-(J-S)^2]}{J(J+1)} \\ i_{J,J-1} = \dfrac{[(J+L)^2-(S+1)^2]\cdot[(J+L)^2-S^2]}{J} \\ i_{J,J+1} = \dfrac{[S^2-(J-L+1)^2]\cdot[(S+1)^2-(J-L+1)^2]}{J+1} \end{cases} \tag{12}$$

Formulele (11) şi (12) sînt valabile pentru cazul legăturii normale $[L,S]$ între momente, pentru multipleţi înguşti la popularea de echilibru a nivelelor superioare.

Pentru cazul primei serii secundare de tripleţi cu ajutorul formulelor stabilite mai sus se obţin rapoartele de intensităţi din tabelul II

---

* vezi şi [6-12]

TABELUL II

Termenul	$^3D_3$	$^3D_2$	$^3D_1$
$^3P_2$	63	45/4	3/4
$^3P_1$	—	135/4	45/4
$^3P_0$	—	—	15

De exemplu, mersul calculului pentru obţinerea intensităţii relative a radiaţiei rezultînd din tranziţia $^3D_1 - {}^3P_0$ este următorul: Sîntem în cazul $L \longrightarrow L-1$ şi $J \longrightarrow J-1$, Deci

$$I_{J,J-1} = \frac{[(J+L)^2-(S+1)^2].[(J+L)^2-S^2]}{J}$$

$$J=1,\ L=2,\ S=\frac{1}{2}$$

$$I_{J,J-1} = \frac{(9-2.25).(9-0,25)}{1} = 59,6125$$

Pe figura 6 se poate urmări deasemenea scara acestor intensităţi.

Pentru alţi multipleţi, de la dubleţi la decteţi intensităţile relative se pot urmări pe tabelul I.

Rezultatele obţinute pe baza relaţiilor (11) şi (12) se verifică foarte bine experimental pentru cazul legăturilor normale dintre momente la folosirea plasmelor în care distribuţia atomilor pe energii este apropiată de cea de echilibru şi-n plus fenomenele de autoabsorbţie a liniilor nu joacă vreun rol important.

Acest lucru se poate realiza, practic în arcul electric şi scînteea electrică la presiunea atmosferică, pentru multipleţi, la care nivelele inferioare nu vizează stările normale, sau sînt dispuse foarte aproape de cele normale.

Nerespectarea regulilor pentru intensităţi date de relaţiile (11) şi (12) apare totdeauna cînd cuplajul $[L.S]$ este violat.

De exemplu, în spectrul NeI pentru liniile $2p^5 3p\,{}^3S_1 \rightarrow 2p^5 3s\,{}^3P_{0,1,2}$ Ornstein şi Burger au găsit experimental raporturile : 1: 2o: 2o, în timp ce, potrivit relaţiilor de mai sus intensităţile celor trei linii trebuie să se raporte ca 1:3:5.

Uneori chiar la abateri destul de importante ale intensităţi-

ţilor individuale corelate cu relaţiile (11),(12),regula sumei este îndeplinită destul de bine. Totuş,abateri importante de la regula intensităţilor pot să apară şi în unele cazuri cînd nu este de aşteptat o violare a cuplajului $[\vec{L}.\vec{S}]$ .Astfel,după regulile intensităţilor,componentele seriei principale ale metalelor alcaline trebuie să se raporteze ca 2:1 .Acest lucru rămîne valabil aşa cum s-a precizat mai înainte,numai pentru dubleţii din capetele seriilor alcalinelor.Însă,deja pentru al doilea dublet al Cs I λ4593Åşi λ 4555 Å ,raportul intensităţilor devine egal cu 4:1; pentru termeni de ordin şi mai mare,acest raport se aproximează la 8:1 ş.a.m.d.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL III

SPECII ATOMICE SI IONICE IN STARE EXCITATA

Cele mai favorabile conduţii de aducere a sistemelor atomice individuale în stare de excitare se realizează în descărcările electrice în gaze şi vapori metalici.

In cele ce urmează vor fi studiate speciile atomice şi ionice excitate într-o astfel de descărcare, deoarece aceste specii determină radiaţiile emise din diferite izvoare spectrale sau cîştigul optic şi-n ultimă instanţă puterea laserilor.

Pentru determinarea densităţii speciilor excitate, de interes, fie în stări staţionare, fie în regim variabil, este necesar să se cunoască mecanismele de producere şi de stingere ale acestora.

Intr-o manieră mai simplă, speciile excitate pot fi privite ca produse prin ciocniri electronice directe, cînd acestea se găsesc pe starea fundamentală sau stări inferioare, cînd se produce schimbul de energie cu atomii excitaţi şi cu moleculele excitate, sau prin tranziţii radiative în cascadă de pe stările superioare ale speciilor excitate.

Figura 1 dă o reprezentare simplă a acestor procese

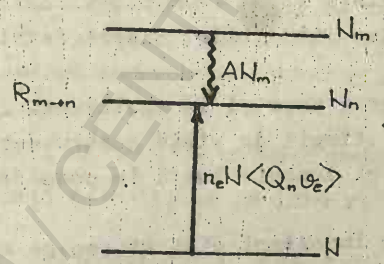


Fig.1. Procese de excitare reprezentative pentru speciile excitate N^*.

Odată stabilite procesele de producere, pot fi determinate densităţile stărilor excitate prin evaluarea proceselor de dezexcitare. Uzual se analizează două cazuri distincte de producere a populării stărilor excitate:

α) - cînd dominantă este dezexcitarea radiativă

β) - cînd dominantă este dezexcitarea prin ciocniri.

α) Populareа stărilor excitate, în condiţiile dezexcitării radiative dominante

In mod obişnuit, la densităţi moderate ale sistemelor atomice, atomii excitaţi au timpi de viaţă radiativă de ordinul a 10^{-8} - 10^{-9} secunde. In aceste cazuri dezexcitarea radiativă constituie procesul dominant de pierdere a stărilor excitate. Numărul dezexcitărilor se obţine în acest caz cu relaţia:

$$\frac{dN_m}{dt} = -A_{mn} N_m = -\frac{N_m}{\tau} \qquad (1)$$

în care A_{mn} este probabilitatea atomică de tranziţie spontană, iar τ este timpul de viaţă radiativ al stării excitate.

In condiţii de staţionaritate, dacă starea excitată are rata de pompaj R, relaţia (1) devine:

$$\frac{dN_m}{dt} = R - A_{mn} \cdot N_m = 0 \qquad (2)$$

Prin urmare, densitatea stărilor excitate se obţine cu relaţia:

$$N_m = \frac{R}{A_{mn}} = R\tau \qquad (3)$$

Pentru sistemele atomice cei mai mulţi coeficienţi A de tranziţie spontană, sînt tebelaţi [1,2] sau pot fi calculaţi [3]

In acest fel, în majoritatea situaţiilor timpii de viaţă pot fi găsiţi.

Cînd densitatea atomică este mare şi se realizează ceea ce se cheamă un mediu „optic gros", timpii de viaţă pentru dezexcitarea radiativă cresc foarte mult şi trebuie luată în considerare „captarea" radiativă [4-6].

Acest efect devine foarte important cînd starea pe care se face tranziţia de pe nivelul excitat, este foarte puternic populată, cum este starea fundamentală cînd fotonul este reabsorbit repede, recreînd starea iniţială excitată.

Ca exemplu poate servi radiaţia Hg I λ 2537 Å care provine din tranziţia de pe nivelul 6^3P_1 pe starea fundamentală şi care este absorbită complect de către vaporii de mercur la presiunea de 1 torr, pe o distanţă de 0,001 cm.

Dezexcitarea reală a stării 6^3P_1 trebuie calculată ţinînd seama de multiplele absorbţii şi reemisii ale radiaţiei care iese prin zona de graniţă a mediului emisiv [7].

Astfel, se arată că deşi timpul de viaţă natural radiativ al stării 6^3P_1 a atomului este de ordinul a 10^{-7} s, la o densitate de aproximativ 10^{22} atom pe m^3, aceasta capătă valoarea aproximativă de 10^{-4}s. Aceasta reprezintă o schimbare importantă în rata de dezintegrare şi poate conduce la descreşterea dezexcitării radiative pînă la un punct în care distrugerile prin ciocniri devin importante.

β) Populareа stărilor excitate cînd dominanta este dezexcitarea prin ciocniri a speciilor atomice.

In sistemele atomice, speciile excitate a căror dezexcitare radiativă este puternic împiedicată (de regulă primele tranziţii pe starea fundamentală) sau cele care nu se dezexcită radiativ, cum sînt stările metastabile, pot realiza densităţi mari şi joacă un rol important în descărcările electrice.

Ele pot acţiona ca rezervoare de energie care se pot dezactiva pe pereţii incintelor sau prin ciocniri cu alte tipuri de particule din descărcare şi sînt foarte importante ca mecanisme de pompaj în lasori cu gaz.

Aceste procese le vom şi discuta în detaliu în cele ce urmează

In loc să discutăm procesele de excitare şi de dezexcitare pentru astfel de specii într-un context general, vom examina două cazuri particulare importante pentru cunoaşterea mecanismelor de producere a laserilor cu gaz.

a) Atomii de neon cu nivelul metastabil $1s_5$.

b) Atomii de heliu cu nivelul metastabil 2^3S.

a) Populareа atomilor metastabili de neon, pe starea $1s_5$.

Acest caz reprezintă un excelent exemplu de dezexcitare prin ciocniri. Figura 2 arată o diagramă parţială a nivelelor de energie ale neonului (nu la scară reală), în care se indică unele nivele relevante şi unele procese implicate în excitarea şi dezexcitarea speciilor importante.

In figură sînt redate atît notaţiile lui Hund ($^3P_2$), cît şi no

tatiile obisnuite ale lui Paschen (1s , 2p, s.a.)

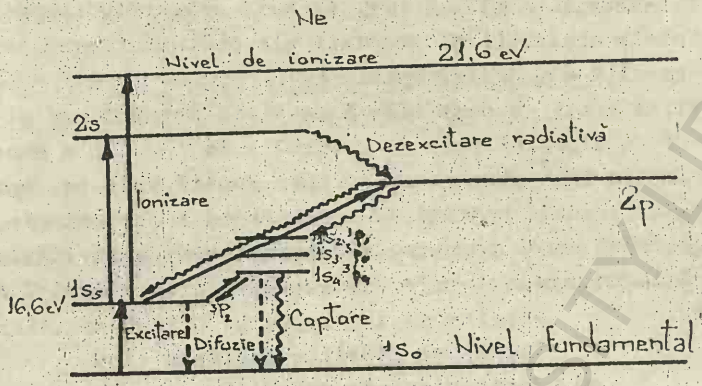


Fig.2. Diagrama simplificată a nivelelor de energie ale neonului.

Aici liniile continue, rigide, indică procese de ciocnire electronice, liniile discontinue indică procese de difuzie, iar liniile ondulate indică procese radiative. Se vor urmări acum procesele importante de producere şi de distrugere a nivelelor $1s_5$ şi consecinţele acestora, pe larg comentate în literatura recentă de specialitate [8,9].

Procesele importante de producere a nivelelor metastabile sînt:

1. Excitare prin ciocniri electronice directe de pe starea fundamentală

$$e + Ne \longrightarrow M + e - (16,6\ e\ V)$$

Aici prin M înţelegem atomul metastabil.

2. Excitare indirectă prin dezexcitare radiativă de pe nivelele superioare:

$$Ne\ (3s_2, 2s_2) \longrightarrow M + h\nu$$

Principalele procese de distrugere a nivelelor metastabile sînt:

1. Difuzia la pereţii containerului $D_m \nabla^2 M$.
   unde Dm reprezintă coeficientul de difuzie.
2. Dezexcitare prin ciocnirea a trei particule
3. Dezexcitare prin ciocnirea atomilor metastabili între ei
4. Conversie prin ciocniri în stări radiative şi dezexcitări radiative.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$M + Ne\ (\text{nou } e) \longrightarrow Ne\ (1s_4\ ,\ 1s_2) \longrightarrow Ne + h\nu\ (744{,}736\text{Å})$$

5. Ciocniri superelastice:

$$M + e\ (\text{lent}) \longrightarrow Ne + e\ (\text{rapid}).$$

6. Ionizarea prin ciocniri cu electronii

$$M + e \longrightarrow Ne^{+} + 2\,e$$

In ansambluri de particule M va reprezenta densitatea atomilor de metastabili iar Ne densitatea atomilor de neon.

Să examinăm pe scurt, fiecare din aceste procese corespunzînd producerii şi distrugerii stărilor excitate.

Producerea stărilor excitate.

1. Excitarea prin ciocniri electronice.

Rata de producere pe particulă a unei stări excitate $\langle Q_p . v_e \rangle$ este dată de relaţia

$$\langle Q_p . v_e \rangle = \int_{W_n}^{\infty} v_{(E)} . Q_{p(E)} . f_{(E)} . dE \qquad (4)$$

unde E = energia electronului.

Q_p = secţiunea eficace de ciocnire pentru excitarea unei stări date.

W_n = energie critică de excitare a stării metastabile date

$f(E)$ = distribuţia electronilor pe energii.

Indicele p desemnează procesul de producere a stărilor excitate.

Dacă se presupune o distribuţie maxwelliană a electronilor pe energii, rata de producere pe particulă, ca funcţie de energia medie a electronilor se poate urmări pe figura 3

2. Excitare indirectă prin dezexcitare radiativă de pe nivele superioare .

O mare parte din nivelele superioare sînt populate prin excitare în trepte. Aceste stări se dezexcită desemenea uşor, radiativ pe stările 1s , astfel încît aceste două procese se neutralizează şi pot fi neglijate.

Procese privind distrugerea stărilor metastabile

1. Difuzie.

Termenul de pierderi prin difuzie este:

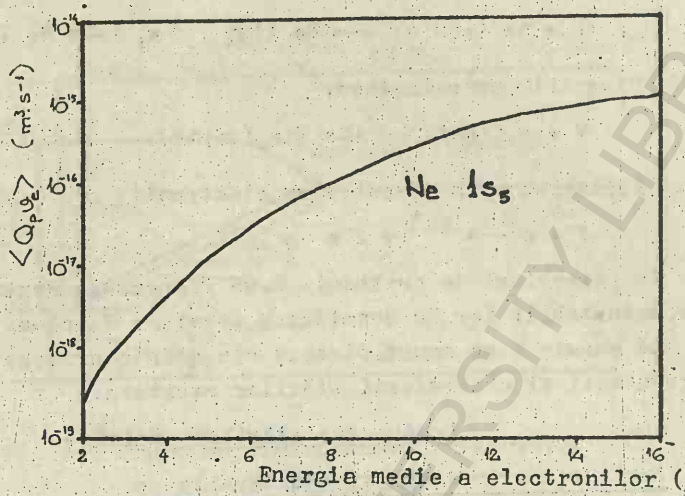


Fig.3 Rata de excitare ca funcţie de energia electronului pentru stările metastabile ale neonului.

$$D_m \nabla^2 M = -(D_m/\Lambda_1^2) M \qquad (5)$$

unde Λ_1 este modul fundamental de difuzie. Coeficientul de difuzie D_m are o dependenţă de temperatură de forma - $T^{0,73}$ [10,11]

2. Ciocniri de trei corpuri

Se dovedeşte pe cale experimentală că, în anumite condiţii dezexcitarea prin ciocniri de trei corpuri poate fi importantă, în timp ce dezexcitarea prin ciocniri de două corpuri este improbabilă.

Termenul de pierderi prin ciocniri de trei corpuri este de forma :

$$\frac{dM}{dt} = -\gamma . N_e . M \qquad (6)$$

unde γ este coeficientul de dezexcitare, dependent de temperatură.

Procesul fizic implicat este conversia stării atomice excitate într-o stare moleculară excitată, care se dezexcită subsecvent pe starea fundamentală.

$$A^* + 2\,A \longrightarrow A_2^* + A$$

Acest proces, incidental, reprezintă mecanismul prin care sînt pompaţi laserii cu excimeri din gaze rare.

3. Ciocniri metastabil- metastabil

Acest termen de pierderi se poate scrie sub forma :

$$\frac{dM}{dt} = -\beta M^2 \qquad (8)$$

Procesele relevante de acest tip se produc după schema de reacţie 8

$$A^M + A^M \longrightarrow A + A^+ + e \qquad (9)$$

sau mai probabil

$$A^M + A^M \longrightarrow A_2^+ + e \qquad (10)$$

Secţiunea eficace pentru ciocnirile metastabil-metastabil este aproximativ:

$$Q_{M-M} = 1,4 \times 10^{-18}\ m^2$$

în condiţii optimale de presiune [8].

4. Conversie prin ciocniri şi dezexcitare radiativă.

Secţiunile eficace de conversie a stărilor $1s$ ale neonului prin electroni lenţi, într-o plasmă de afterglow, dominată de recombinare, sînt aproximativ:

$Q(1s_4 - 1s_5) = 10^{-17} m^2$ şi $Q(1s_3 - 1s_4) = 10^{-18} m^2$

Un rol mai important îl are dezexcitarea prin ciocniri cu atomii neutri, cînd secţiunile eficace capătă valori după cum urmează

$$Q(1s_4 - 1s_5) = 5 \times 10^{-23} m^2$$

$$Q(1s_3 - 1s_4) = 6 \times 10^{-24} m^2$$

şi

$$Q(1s_3 - 1s_5) = 6 \times 10^{-24} m^2, \text{ la } 300\ K. \qquad [10]$$

Incidental, secţiunea eficace pentru conversie prin atomi de heliu, la aceeaşi temperatură a descărcării este:

$$Q(1s_4 - 1s_5) = 1.5 \times 10^{-22} m^2$$

Procesul de conversie, care excită atomii $1s_5$ pe stările $1s_4$ sau $1s_2$, poate fi important, dacă timpul de dezexcitare radiativă pentru aceste stări este mai scurt decît timpul de distrugere prin difuzie a stării $1s_5$'s. In multe cazuri acest termen de pierderi nu este semnificativ, deoarece radiaţiile cu lungimile de undă 744 Å şi 736 Å sînt, în mod obişnuit, puternic capturate şi timpul constant de restituire a radiaţiei de rezonanţă reţinută, este uzu-

al de ordinul de mărime al timpului de difuzie al stării $1s_5$ s. Această corecţie poate atunci fi încorporată într-o modificare a timpului constant de difuzie. In general, rata de dezexcitare a stării rezonante a atomilor prin implicarea, radiaţiei de rezonanţă se exprimă prin:

$$-\frac{N(x)}{\tau}+\frac{1}{\tau}\int_{x'} N(x').G(x',x).dx=-\gamma N(x) \qquad (11)$$

unde

τ - este timpul de emisie spontană de pe starea rezonantă

N - densitatea stării de rezonanţă

G (x',x)- Probabilitatea ca o cuantă emisă în punctul x, să fie absorbită în punctul x'.

γ - o constantă de dezexcitare pentru difuzia radiaţiei de rezonanţă [5,6]

5) Ciocniri superelastice

Acesta este reversul termenului de excitare prin ciocnire electronică, încît coeficientul ratei pentru dezexcitarea prin ciocniri electronice poate fi calculat din procesul de excitare folosind ecuaţia echilibrului de detaliu.

La echilibru termodinamic excitarea prin ciocniri electroni ce şi echilibrarea prin dezexcitare se reprezintă prin relaţia:

$$\langle Q_d v_e\rangle n_e M=\langle Q_p v_e\rangle n_e N_e \qquad (12)$$

Aici indicele d deasemenea procesul de dezexcitare.

Cum :

$$M=N_e.\frac{g_i}{g_o}.e^{-\frac{W_x}{kT_e}} \qquad (13)$$

unde W_x = energia de excitare pentru starea $1s_5$ se obţine

$$\langle Q_p v_e\rangle=\frac{g_i}{g_o}.\langle Q_d v_e\rangle.e^{-\frac{W_x}{kT_e}} \qquad (14)$$

iar rata de distrugere a stării excitate, calculată, are valoarea:

$$\langle Q_d v_e\rangle=7.10^{-16}\ m^3.s^{-1} \qquad (15)$$

6) Ionizarea prin ciocniri electronice

Teoretic, cum rezultă din figura 4 valoarea de vîrf a secţiunii eficace de ionizare este de $6 \times 10^{-2}\ m^2$,

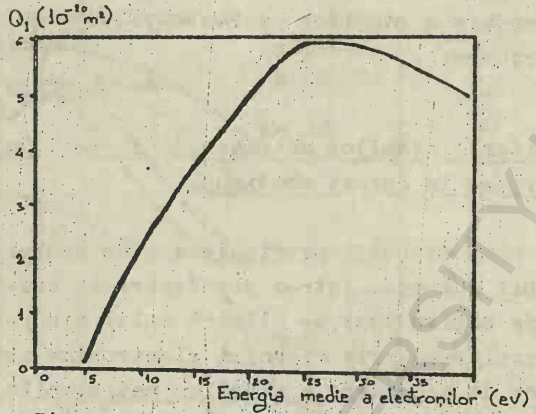


Fig. 4. Secţiune eficace de ionizare pentru atomii metastabili de neon

Dacă electronii au distribuţie maxwelliană pe energii, atunci comportarea ratei de ionizare $\langle Q_1 v_e \rangle$, în funcţie de energia medie a electronilor arată ca-n figura 5

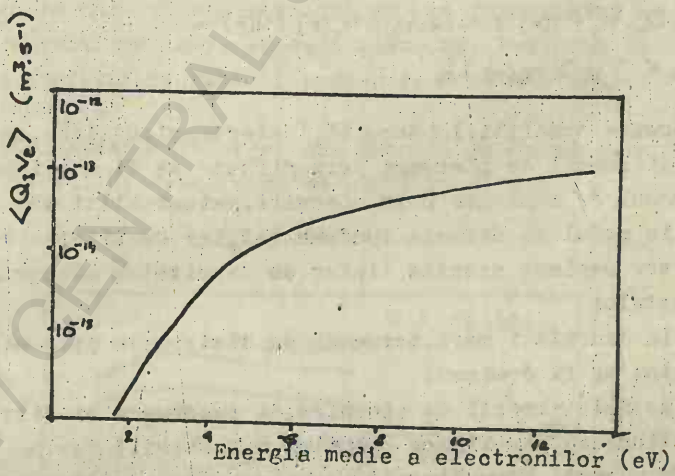


Fig.5. Rata de ionizare pentru atomii metastabili de neon în funcţie de energia electronilor.

Trebuie notat, că acest proces va domina ciocnirile superelastice ca proces de pierderi pentru neonul metastabil. Această este în cea mai mare măsură consecinţă a faptului că atomul metastabil

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de neon are nevoie de aproximativ 5 eV pentru a se ioniza (21,6 - 16,6 eV). Trebuie amintit totuşi şi faptul că la mercur şi la cesiu ciocnirile superelastice sînt procese foarte importante de pierdere a stărilor excitate şi pot domina uşor toate celelalte procese.

a) Comportarea atomilor metastabili de neon, într-o descărcare în curent continuu

Vom remarca acum situaţii particulare cînd procesele de mai sus sînt de un deosebit interes. Intr-o descărcare în curent continuu la o presiune de cîţiva torr, se elimină multe din aceste procese.

Evident, excitarea prin ciocniri electronice este procesul cel mai important de producere a stărilor metastabile.

In acest domeniu procesele dominante de pierderi sînt difuzia şi ionizarea prin ciocniri electronice. Faţă de acestea ciocnirile triple, ciocnirile metastabililor între ei, conversia prin ciocnire şi ciocnirile superelastice sînt practic neglijabile. Ecuaţia staţionară care descrie comportarea atomilor metastabili ai neonului $1S_5$ este prin urmare:

$$-D_m.\nabla^2 M(r) + \langle Q_I v_e \rangle n_e(r).M(r) =$$

$$= \langle Q_p v_e \rangle . n_e(r).N_e \qquad (16)$$

In aceste condiţii, la densităţi electronice slabe, sau curenţi mici, termenul de pierdere prin difuzie va fi mai important decît termenul de ionizare prin ciocniri, metastabilii vor fi distribuiţi în modul de difuzie fundamental, iar densitatea metastabililor vor depinde practic liniar de densitatea electronilor sau a curentului.

La densităţi mari, termenul de distrugere prin ciocniri electronice va fi dominant.

Astfel, termenii de ciocnire, de producere şi ditrugere se echilibrează, densitatea atomilor metastabili devine independentă de curent. Măsurătorile experimentale verifică aceste predicţii. Profilele radiale ale distribuţiei nivelelor $1S_5$ ale neonului, pentru o descărcare în curent continuu în amestec de heliu cu neon, în raportul 5:1, într-un tub cilindric cu diametrul interior de 5.5 mm, pot fi urmărite pe figura 6

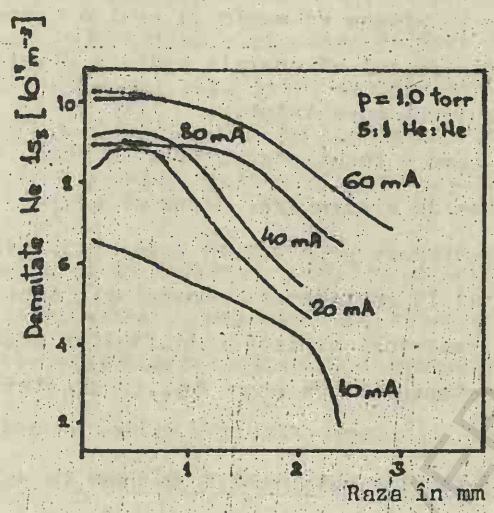


Fig.6 Distribuţie radială a densităţii atomilor metastabili de neon la diferite valori ale curentului de descărcare.

Se constată că la curenţi slabi există un mod fundamental de difuzie, iar la curenţi mai mari apare o saturare. Prezenţa heliului în aceste condiţii nu schimbă procesele fundamentale fizice şi poate fi ignorată.

Distribuţia metastabililor pe axa tubului de descărcare, în funcţie de curentul de descărcare se arată în figura 7

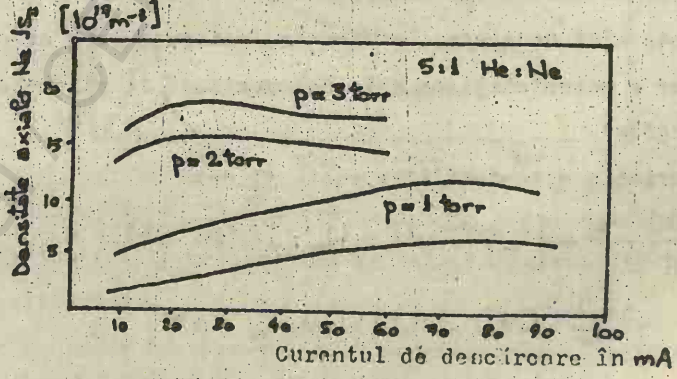


Fig.7 Variaţia densităţii pe axa tubului a atomilor metastabili de neon, cu curentul de descărcare

După cum se observă, saturația prezisă apare. Comportarea la presiuni mai înalte, unde se atinge un maxim și apoi o descreștere, poate fi explicată prin faptul că energia medie a electronilor descreste ușor cu creșterea curentului.

Rata de producere este o funcție sensibilă de temperatura electronilor, ca și rata de distrugere. Deoarece energia de prag pentru procesul de distrugere prin urmare este mică, acest proces este mai puțin sensibil la schimbarea temperaturii electronilor. Această schimbare de raporturi explică satisfăcător descreșterea densității atomilor metastabili de neon $1s_5$, cu creșterea curentului.

a_2) Populareа atomilor metastabili de neon, în descărcările electrice, în regim de „afterglow" (post luminescență)

Investigările de mai sus asupra comportării densității nivelelor metastabile $1s_5$ ale neonului în descărcarea în curent continuu, au fost extinse de Wisniewski (1971) și la descărcările electrice de „afterglow" [12]

Argumentele sînt similare cazului precedent dar deoarece condițiile în „afterglow" sînt considerabil diferite de cele din descărcarea în curent continuu, unele reevaluări ale proceselor importante sînt necesare. De exemplu, ionizarea prin ciocniri electronice a metastabililor este neimportantă în plasmele reci de „afterglow".

Variația metastabililor poate fi dată de

$$\frac{dM}{dt} = P + \left\{ D_m \nabla^2 - \gamma N_e^2 - N_e \cdot \sum_M^n \langle Q v \rangle \right\} M -$$

$$- n_e M \sum_M^p \langle Q v_e \rangle - n_e M \langle Q v_e \rangle_M^o - \beta M^2 \qquad (17)$$

P este termenul ce dă producerea metastabililor. Termenul din

curentă indică termenii dominanți de pierdere din postluminescența prelungită (difuzie, ciocniri de trei corpuri, ciocnirile neutrilor pe $1s_4$ și alte stări apropiate). Ceilalți termeni de pierdere sînt mai relevanți în postluminescența mai timpurie, unde densitățile electronilor și densitățile atomilor metastabili sînt mari.

Aceștea sînt în ordine: excitarea prin ciocniri electronice pe stări energetice superioare ($1s_4$, etc.), dezexcitarea prin ciocniri electronice superelastice, și ciocniri între atomi metastabili.

Date tipice pentru variația densității atomilor metastabili de neon $1s_5$, în funcție de timp, într-o descărcare de postluminescență produsă în neon la presiunea de 1o torr, într-un tub cilindric de descărcare, de diametru interior de 8 mm, pot fi urmărite pe figura 8.

Tot aici sînt reprezentate intensitățile corespunzătoare ale radiațiilor de recombinare din domeniul spectral vizibil.

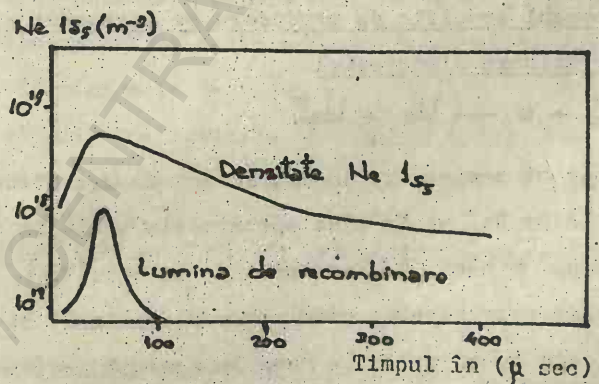


Fig. 8 Variația densității $1S_5$ și a intensității radiației de recombinare în funcție de timp în „afterglow".

Inainte de toate trebuie notat că densitatea metastabililor crește puternic în postluminescență timpurie și atinge un maxim la valori mult mai mari decît în curent continuu, apoi descrește

lent, după cum rezultă din. fig.8.

De aici rezultă că în acest caz există un termen de producere de atomi metastabili $1s_5$, care, în descărcare în curent continuu nu există. Logic acest termen poate fi dat de recombinarea electron-ion. Temperatura electronilor în descărcarea în curent continuu este prea mare pentru a permite o recombinare apreciabilă dar în „afterglow" temperatura electronilor scade rapid la temperatura camerei (obişnuit în intervalul de sub aproximativ 500 μ sec.) şi electronii pot fi capturaţi de către ioni şi să se producă atomi excitaţi- ca primă etapă în procesul de recombinare. Aceşti atomi excitaţi se dezexcită apoi rapid pe starea $1s_5$. Din figura 8 rezultă măsura în care aceste procese apar în efterglow. Consistenţa acestei explicaţii rezultă şi din faptul că maximul distribuţiei intensităţii radiaţiilor adică numărul de recombinări, coincide cu maximul distribuţiei nivelelor metastabile $1s_5$ produse în timp.

Procesul specific de producere se presupune a fi de recombinare disociativă.

$$Ne_2^+ + e \longrightarrow Ne + Ne^* \qquad (18)$$

deoarece acest proces are un coeficient de recombinare mare şi, densităţile de Ne_2^+ şi Ne^+ sînt aproximativ egale în descărcarea de „afterglow" în neon, la presiunea de 10 torr [13].

Deoarece recombinarea este procesul dominant de pierdere de electroni din descărcarea în neon, la această presiune, şi deoarece recombinarea disociativă în neon, preferenţial populează nivelele $1s_5$, rezultă că mulţi electroni pierduţi prin recombinare pot produce atomi metastabili $1s_5$.

Aproximativ 78 % dintre electroni se pierd prin producere de atomi metastabili $1s_5$ şi această în postluminescenţa timpurie ($<$ 100 μ sec) [14].

In post luminescența prelungită ($> 600\ \mu$ sec) dezexcitarea poate fi corect prezisă de termenii din paranteză din ecuația (17) [10]

In afterglowul timpuriu ($100\ \mu s < \tau < 400\ \mu s$) rata de dezexcitare variază mai rapid decît în afterglowul prelungit. Aceasta sugerează luarea în considerare a unor termeni de pierdere suplimentari. Termenii suplimentari pot fi: ciocnirile între atomi metastabili, ciocniri superelastice sau excitări pe stări adiacente prin ciocniri electronice.

Dacă s-ar folosi o secțiune eficace de $10^{-18} m^2$ pentru ciocnirea metastabil-metastabil, s-ar constata că acest proces practic n-ar conta pentru ratele de pierderi observate.

Aceasta înseamnă că ciocnirile superelastice sau excitarea prin ciocniri electronice sînt procese suplimentare importante.

b) Specii de atomi metastabili de heliu (2^3S)

Discuțiile de pînă acum despre neon au precizat principiile de bază care trebuesc cunoscute în scopul determinării densităților de popplație în sistemele de interes.

Studiile stărilor metastabile ale heliu (2^3S) sînt similare dar apar și unele situații deosebite care merită o atenție specială.

Diagrama parțială a nivelelor energetice pentru heliu se poate urmări pe figura 9.

b_1. Comportarea nivelelor metastabile de heliu în descărcarea în curent continuu.

Ecuația de continuitate pentru speciile de tripleți metastabili, în descărcările în curent continuu este de forma:

$$\frac{dM}{dt} = D\nabla^2 M + \langle Q_p v_e \rangle n_e N_{He} - \langle Q_j v_e \rangle n_e M - \beta M^2 \qquad (19)$$

unde M = densitate He (2^3S)

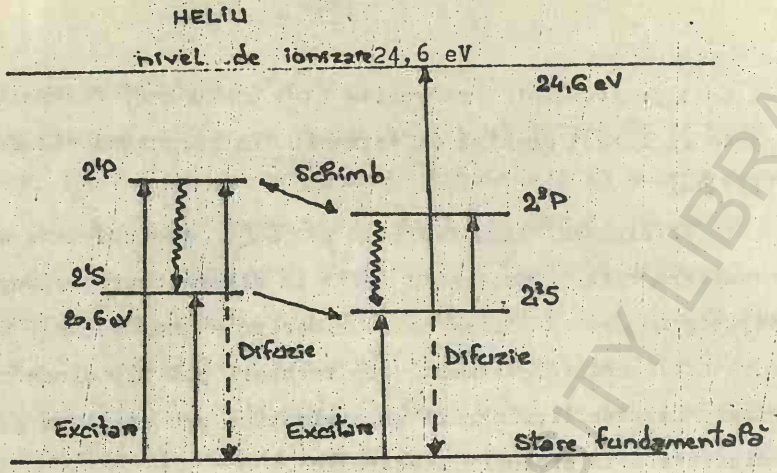


Fig. 9 Diagrama parţială a nivelelor de energie pentru heliu şi ratele unor procese.

ne = densitatea electronică

D = coeficientul de difuzie a metastabililor

$\langle Q_I v_e \rangle$ = rata coeficientului de pierderi a metastabililor prin ciocniri ionizante cu electronii.

iar β = coeficientul de pierderi a metastabililor prin ciocnirea atomilor metastabili între ei.

Ratele coeficienţilor de producere şi de pierderi de metastabili se determină mediind peste funcţiile de distribuţie a electronilor pe energii. Pentru coloana pozitivă a unei descărcări electrice funcţia de distribuţie a electronilor pe energii defineşte o temperatură electronică.

Comportarea ratei $\langle Q_p v_e \rangle$ în funcţie de $E/_p$ (E = intensitatea cîmpului electric ; p = presiunea gazului) poate fi urmărită pe figura 10.

Similar, rata coeficientului de ionizare $\langle Q_I v_e \rangle$ se reprezintă pe figura 11.

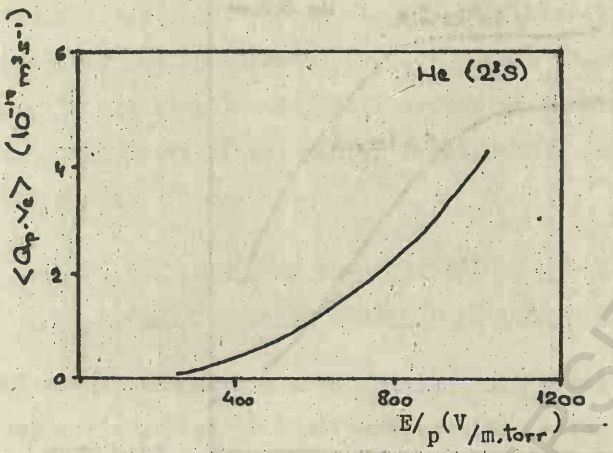


Fig.1o. Rata de excitare pentru nivelele metastabile (2^3S), în funcţie de $E/_p$.

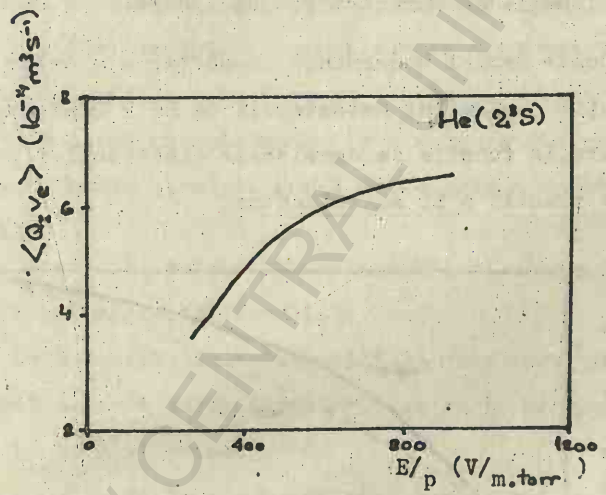


Fig.11 Rata de ionizare pentru He(2^3S) în funcţie de $E/_p$.

Ca şi-n cazul metastabililor de neon, este de aşteptat ca populare He (2^3S) să aibă o distribuţie de difuzie la curenţi mici şi saturată la curenţi mari.

Determinările experimentale confirmă acest lucru, după cum se vede pe figura 12.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

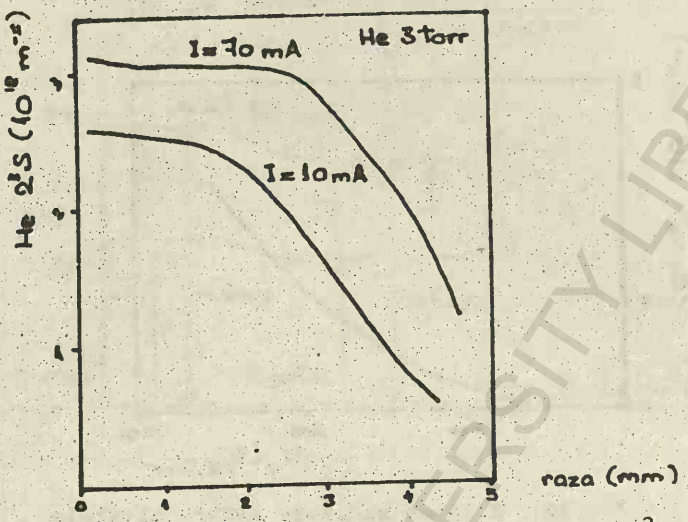


Fig.12. Distribuţia metastabililor He (2^3S) în funcţie de curentul de descărcare.

Pe figura 13 se poate urmări deasemenea comportarea urmelor densităţii de saturaţie a atomilor metastabili de He 2^3S pe axa tubului de descărcare, în funcţie de densitatea electronilor(curent) Acordul cu teoria rezultă a fi satisfăcător.

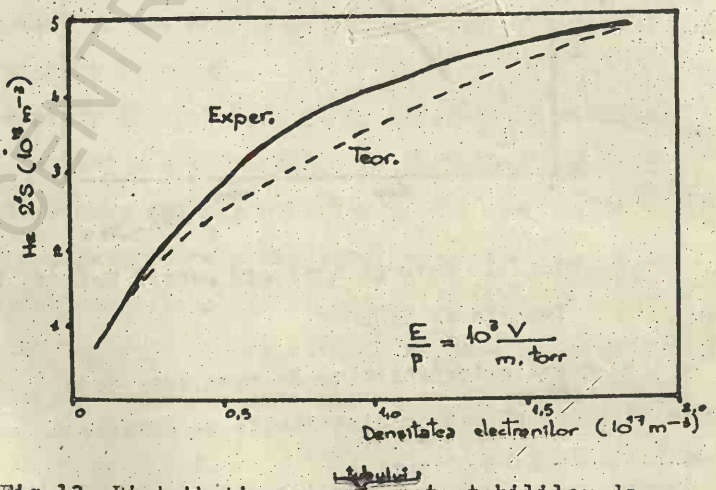


Fig.13 Distribuţia pe axa metastabililor de He (2^3S) în funcţie de densitatea electronică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Trebuie subliniat faptul că metastabilii pot depăşi numărul electronilor cam în raportul 5o: 1 în unele condiţii astfel încît ciocnirile metastabil-metastabil pot da un termen de pierdere important, deşi coeficientul pentru acest proces este mic ($\beta = 1.8 \times 10^{-15}\ m^3/s$.)-

b2. Scăderea temperaturii electronilor în descărcarea în regim de afterglow în heliu

Să considerăm acum p altă faţetă a problemei care face parte din categoria interacţiilor între speciile metastabile şi gazul electronic.

Se ştie că scăderea temperaturii electronilor în unele descărcări în gaze nu apare aşa de rapid cum se prevede de către teoria excitărilor prin ciocniri simple. Desigur, trebuie să existe o sursă de energie care face ca electronii să se scurgă astfel încît să-şi menţină energia medie la o valoare ridicată. Intr-o descărcare în heliu, această sursă de energie o constituie atomii metastabili.

Ciocnirile metastabil-metastabil şi ciocnirile superelastice generează electroni fierbinţi.

Dacă densitatea metastabililor este mare şi descreşte încet, atunci această sursă de energie se poate menţine pînă într-o fază tîrzie de postluminescenţă.

Ecuaţia de bilanş a energiei electronilor (neglijind pierderile prin conducţie), poate fi scrisă în felul următor, pentru un volum din plasmă de heliu, în regim de postluminescenţă.

$$\frac{d}{dt}\int \frac{3}{2} n_e k T_e \, d^3r = \int \left[\frac{\beta}{2} M^2 + \langle Q_d u_e \rangle n_e M\right] \Delta E \, d^3r - \int \langle \nu_m \rangle \delta \frac{3}{2} n_e k (T_e - T_g) \, d^3r \qquad (2o)$$

unde

β - este rata coeficientului pentru ciocnirile metastabil-meta-

stabil.

$\langle Q_d . ve \rangle$ -este rata coeficientului pentru dezexcitarea superelastică la ciocnirea cu electronii,a atomilor metastabili.

ν_m - este frecvenţa medie de ciocnire a electronilor cu atomii neutri.

δ - este fracţiunea de energie pierdută pe ciocnire elastică.

ΔE este energia medie,produsă în frecare din procesele metastabile,care se transferă gazului electronic.Valoarea ei numerică se obţine cu relaţia : $\Delta E(ev) = 4\,[n_e\,(m^{-3}) \cdot 10^{-17}]^{1/2}$ (21)

In realitate,electronii produşi în aceste procese au o energie de 15-2o eV şi ΔE reprezintă partea care este transferată gazului electronic.

Rata $\langle Q_d . ve \rangle$ poate fi calculată din rata coeficientului de excitare,folosind reversibilitatea microscopică şi se obţine:

$$\langle Q_d . v_e \rangle\,(m^3 s^{-1}) = 2{,}7 \cdot 10^{-17}\, T_e^{\frac{1}{2}} \qquad (22)$$

Aici Te se ia în grade Kelvin.

Rezolvînd ecuaţia de balans energetic, se stabileşte că scăderea temperaturii electronilor este mult mai lentă decît ar apărea datorită numai ciocnirilor elastice.

Temperatura electronilor poate atunci fi calculată ca funcţie de timp prin echilibrarea celor doi termeni din partea dreaptă a ecuaţiei. Măsurîndu-se densitatea electronilor şi metastabililor ca funcţie de timp,în afterglow,şi folosind ecuaţia de mai sus,se calculează temperatura electronică în funcţie de acelaşi parametru

Comparaţia dintre valorile măsurate şi cele calculate poate fi urmărită pe figura 14.

Aceste scurte studii arată că există o bună concordanţă între proprietăţile reale ale speciilor excitate în descărcările în gaze şi prevederile bazate pe aproximarea ecuaţiei ratelor.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

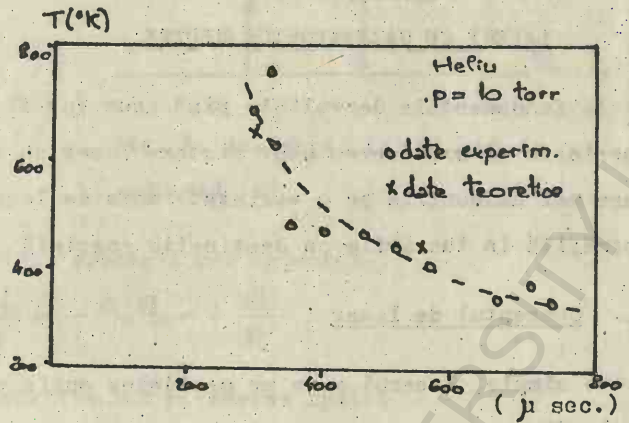


Fig. 14. Temperatura electronică în funcţie de timp în descărcarea în heliu, în regim de „afterglow" [15]

Aceste scurte studii arată că există o bună concordanţă între proprietăţile reale ale speciilor excitate în descărcările în gaze şi prevederile bazate pe aproximările ecuaţiei ratelor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL IV

LASERI CU GAZE ATOMICE NEUTRE

Conceptele fundamentale dezvoltate pînă acum vor fi aplicate pentru descrierea şi explicarea unor sisteme laser cu gaze.

O tratare mai amănunţită pe o varietate mare de laseri cu gaz poate fi urmărită în lucrările cu destinaţie specială [1], [2]

1. Conceptul de laser

In cuvinte simple, laserul este un oscilator optic ce constă esenţialmente din:

a) mediu optic activ (în orice stare de agregare: solidă, lichidă, gazoasă sau plasmă)

b) un sistem de contră reacţie, cavitate rezonantă, din oglinzi reflectătoare, cu „feedback" pozitiv, care să permită producerea oscilaţiilor.

c) Sistemul de pompaj.

Se presupune pentru simplitate că mediul optic activ dă un surplus de energie radiantă (cîştig optic) prin care se depăşesc pierderile la transmisie prin oglinzi, prin împrăştierea pe supra feţele optice şi prin alte procese din cavitate. Vom insista asupra condiţiilor necesare sub care mediul activ gazos poate dobîndi cîştig optic.

2. Inversia de populaţie şi cîştigul optic

Se va studia propagarea unei radiaţii monocromatice printr-un mediu, în care speciile excitate pot suferi tranziţii între două nivele, astfel încît poate să apară absorbţie sau emisie de radiaţie, la lungimea de undă dată. (fig.1).

In această situaţie, vor fi urmărite în principal următoarele procese:

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

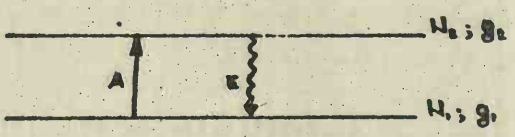


Fig. 1. Absorbţie (A) şi emisie radiantă (E)

a) Emisia spontană sau agomotul

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 = -\frac{dN_1}{dt} \qquad (1)$$

b) Absorbţia sau pierderea optică

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{12}N_1\rho_\nu = -\frac{dN_2}{dt} \qquad (2)$$

c) Emisia stimulată sau cîştigul optic

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}N_2\rho_\nu = -\frac{dN_1}{dt} \qquad (3)$$

Aici A şi B sînt coeficienţi Einstein pentru emisie spontană, absorbţie şi emisie stimulată, respectiv, N -densităţile de populaţie iar ρ_ν - densitatea spectrală a energiei radiante în Joules/m^3 în unitatea de interval de frecvenţă $d\nu$, care se presupune a fi uniform peste o tranziţie atomică sau moleculară, date

Dacă se urmăreşte rata de schimb a densităţii energiei radiante la o frecvenţă particulară ν , cu un astfel de mediu, atunci trebuie amintit că un astfel de foton emis sau absorbit, are energia $h\nu$, iar procesul de producere a acestei rate va fi dat de ecuaţia:

$$\frac{d\rho_\nu}{dt} = [(B_{21}N_2 - B_{12}N_1)\rho_\nu + A_{21}N_2]\,g(\nu).h\nu \qquad (4)$$

unde $g(\nu)$ este un factor de formă al liniei care exprimă probabilitatea ca radiaţia să apară la o frecvenţă între $\nu \longrightarrow \nu + d\nu$ pe lărgimea tranziţiei şi este definit astfel încît satisface condiţia de normare:

$$\int_0^{\infty} g(\nu).d\nu = 1 \qquad (5)$$

Termenul implicînd probabilitatea de tranziţie spontană A_{21} reprezintă zgomotul care este izotrop radiat de către sistem şi nu va fi luat în consideraţie în cele ce urmează. Termenii rămaşi în ecuaţia (4) pot fi acum folosiţi pentru determinarea schimbării în intensitatea radiaţiei optice, în timp ce lumina se propagă prin mediu. Intensitatea luminii este dată de relaţia simplă

$$I_\nu [w/m^2] = c\rho_\nu$$

iar distanţa parcursă prin acest mediu, în lungul axei z a unui sistem rectangular cartezian : $dz = cdt$.

Ţinînd seamă de aceste ultime relaţii, cu ajutorul ecuaţiei (4) se obţine:

$$\frac{dI_\nu}{dz} = [B_{21}N_2 - B_{12}N_1].I_\nu.g(\nu).\frac{h\nu}{c} \qquad (6)$$

După Yariv [3] , între coeficienţii Einstein A şi B există relaţiile :

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \qquad (7)$$

şi

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h.\nu^3}{c^3} \qquad (8)$$

Ţinînd seama de aceste relaţii ecuaţia (6) devine:

$$\frac{dI_\nu}{dz} = A_{21}.\left[\frac{c^2}{8\pi\nu^2}\right].\left[N_2 - \frac{g_2}{g_1}N_1\right].g(\nu).I_\nu \qquad (9)$$

Evident, pentru a avea un cîştig de radiaţie optică trebuie să fie satisfăcută condiţia:

$$N_2 > \frac{g_2}{g_1}.N_1 \qquad (10)$$

numită condiţie de inversare de populaţie. Ecuaţia (9) poate fi scrisă deasemenea sub forma:

$$\frac{dI_\nu}{dz} = \gamma(\nu).I_\nu \qquad (11)$$

unde

$$\gamma(\nu) = A_{21}.\left[\frac{c^2}{8\pi\nu^2}\right].\left[N_2 - \frac{g_2}{g_1}N_1\right].g(\nu) \qquad (12)$$

Integrînd (11) se obţine: (13)

$$I_\nu(z) = I_\nu(0).e^{\gamma(\nu).z}$$

3. Semnal mic de cîştig, intensitate de saturare şi amplitudinea oscilaţiei .

Dacă se atribuie cavităţii optice, în care se plasează mediul optic activ, o distribuţie a coeficientului de pierderi α , atunci relaţia (11) devine:

$$\frac{dI_\nu}{dz} = g(\nu).I_\nu - \alpha.I_\nu \qquad (14)$$

Evident, pentru ca efectul laser să apară trebuie satisfăcută condiţia $g > \alpha$, fără să fie suficientă numai condiţia de pozitivitate rezultată din relaţia (1o)

Dependenţa de timp a intensităţii se obţine cu ecuaţia:

$$\frac{dI_\nu}{dt} = c.\frac{dI_\nu}{dz} = c.[g(\nu) - \alpha].I_\nu \qquad (15)$$

La staţionaritate $\frac{dI_\nu}{dt} = 0$,

încît cîştigul egalizează pierderile din intensitatea operantă. Aceasta sugerează prezentarea cîştigului optic drept o funcţie de intensitate şi-n felul acesta este posibilă apariţia unei saturaţii, determinată de acest parametru.

Se va examina pe scurt rata proceselor implicate. Se presupune că nivelul superior (2) este pompat cu o rată R_2 şi în mod spontan se dezexcită cu o constantă de timp τ_{2o} , pe nivelul inferior nivelului (1). In mod corespunzător, nivelul 2 se dezexcită spontan pe nivelul 1 cu o constantă de timp

$$\tau_{21} = \frac{1}{A_{21}}$$

Similar, nivelul 1 este pompat cu o rată R_1 şi se dezexcită cu o constantă de timp τ_1 . Prin urmare:

$$\frac{dN_2}{dt} = R_2 - \frac{N_2}{\tau_2} - (N_2 - N_1).B_{21}.g(\nu).\rho_\nu \qquad (16)$$

şi

$$\frac{dN_1}{dt} = R_1 - \frac{N_1}{\tau_1} + \frac{N_2}{\tau_{21}} + (N_2 - N_1)B_{21}g(\nu).\rho_\nu \qquad (17)$$

unde

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{2o}} + \frac{1}{\tau_{21}} \qquad (18)$$

Cu elementele de mai sus se defineşte rata de emisie stimulată:

$$W_s = B_{21}.g(\nu).\rho_\nu = B_{21}.g(\nu).\frac{I_\nu}{c} \qquad (19)$$

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să considerăm întîi cazul cînd există numai o stare staţionară, fără emisie stimulată (condiţia de semnal mic):

$$\frac{dN_{20}}{dt} = R_2 - \frac{dN_{20}}{\tau_2} = 0 \tag{20}$$

De aici

$$N_{20} = R_2 \cdot \tau_2 \tag{21}$$

La fel

$$\frac{dN_1}{dt} = R_1 - \frac{N_{10}}{\tau_1} + \frac{N_{20}}{\tau_{21}} = 0 \tag{22}$$

şi

$$N_{10} = \tau_1\left[R_1 + \frac{N_{20}}{\tau_{21}}\right] = \tau_1\left[R_1 + R_2 \cdot \frac{\tau_2}{\tau_{21}}\right] \tag{23}$$

Semnalul mic de cîştig χ_0 , este proporţional cu $N_{20}-N_{10}$, adică:

$$\chi_0(\nu) \sim N_{20} - N_{10} = R_2\tau_2 - \tau_1\left[R_1 + \frac{\tau_2}{\tau_{21}} R_2\right] =$$

$$= R_2\tau_2\left[1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right] - R_1\tau_1 \tag{24}$$

Neglijînd τ_1/τ_{21} , pentru un moment, se obţine:

$$N_{20} - N_{10} = R_2\tau_2 - R_1\tau_1 \tag{25}$$

şi se vede imediat ce este necesar pentru acţiunea laser:

Starea superioară trebuie să aibă un timp de viaţă lung, care să condiţioneze o tranziţie cuazinterzisă şi care trebuie să fie puternic poppată. Starea inferioară trebuie să aibă un timp de viaţă foarte scurt, să condiţioneze o tranziţie permisă puternică şi să fie slab populată.

Să luăm din nou în studiu ecuaţiile (16) şi (17), pentru cazul cînd intensitatea laser este mare, şi iarăşi în situaţia de staţionaritate. Pentru o uşoară simplificare se va presupune că criteriul $\tau_{21} \gg \tau_1$ se păstrează

Se obţine :

$$\frac{dN_2}{dt} = R_2 - \frac{N_2}{\tau_2} - W_s(N_2 - N_1) = 0 \tag{26}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = R_1 - \frac{N_1}{\tau_1} + W_s(N_2 - N_1) = 0 \tag{27}$$

sau $R_2\tau_2 - N_2 = \tau_2 W_s(N_2 - N_1)$

şi $R_1\tau_1 - N_1 = -\tau_1 W_s(N_2 - N_1)$

De aici se obţin deasemenea ecuaţiile:

$$R_2\tau_2 = N_2 + \tau_2 W_s (N_2 - N_1)$$

$$R_1\tau_1 = N_1 - \tau_1 W_s (N_2 - N_1)$$

Scăzînd a doua ecuaţie din prima se obţine:

$$R_2\tau_2 - R_1\tau_1 = N_2 - N_1 + (\tau_2 + \tau_1) W_s (N_2 - N_1) =$$

$$= (N_2 - N_1)\left[1 + W_s(\tau_2 + \tau_1)\right] =$$

(28)

De aici

$$(N_2 - N_1) = \frac{R_2\tau_2 - R_1\tau_1}{1 + W_s(\tau_2 + \tau_1)} = \frac{N_{2o} - N_{1o}}{1 + W_s(\tau_2 + \tau_1)} \qquad (29)$$

Cu condiţia ca rata de pompaj să nu varieze cu intensitatea, se poate prezenta cîştigul, într-adevăr, ca o funcţie de intensitate optică :

$$g(\nu) = \frac{g_o(\nu)}{1 + W_s(\tau_2 + \tau_1)} \qquad (30)$$

Deoarece $W_s = B_{21} \cdot g(\nu) \cdot \frac{I_\nu}{c}$ şi $\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$

atunci

$$W_s = \frac{c^2}{8\pi h\nu^3} \cdot g(\nu) \cdot A_{21} \cdot I_\nu \qquad (31)$$

şi

$$g(\nu) = \frac{g_o(\nu)}{1 + \frac{I_\nu}{I_s(\nu)}} \qquad (32)$$

unde $$I_s^{-1} = A_{21} \cdot \frac{c^2}{8\pi h\nu^3} \cdot g(\nu) \cdot (\tau_2 + \tau_1) \qquad (33)$$

I_s este intensitatea de saturare, sau valoarea fluxului de intrare pentru care cîştigul se reduce la jumătate din semnalul slab Cînd liniile sînt „neomogen " lărgite, ecuaţia adecvată este:

$$g(\nu) = \frac{g_o(\nu)}{\sqrt{1 + I_\nu / I_s(\nu)}}$$

BCU "ASTRA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aici nu va fi urmată această cale. Pentru detalii a se vedea [8]. Revenind la ecuaţia (15), acum se poate scrie:

$$c\frac{dI_\nu}{dz} = \frac{dI_\nu}{dt} = c\left[\frac{\chi_0(\nu)}{1+\frac{I_\nu}{I_s}} - \alpha\right] I_\nu \qquad (34)$$

iar în starea staţionară:

$$I_\nu = \left[\frac{\chi_0(\nu)}{\alpha} - 1\right] I_s \qquad (35)$$

Aceasta reprezintă amplitudinea de oscilaţie a unui laser cu linii de emisie „omogen" lărgite.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. Puterea obţinută de la un amplificator de radiaţii tip laser.

Conceptul de saturare joacă un rol important în amplificarea radiaţiilor laser, la fel ca şi oscilatorii.

Dacă se ignoră termenul de pierderi, din ecuaţia (34) se obţine:

$$\int_{I_i}^{I_{ie}} \frac{dI_j}{I_j}\left[1+\frac{I_j}{I_s}\right] = \int_0^d \gamma_0 \cdot dz \qquad (36)$$

sau

$$\ln\frac{I_{ie}}{I_i} + \frac{I_{ie}-I_i}{I_s} = \gamma_0 \cdot d \qquad (37)$$

Pentru condiţia semnalului slab

$$I_{ie}/I_s \ll 1,$$

şi-n felul acesta

$$\frac{I_{ie}}{I_i} = e^{\gamma_0 d} \qquad (38)$$

Pentru condiţia de semnal mare

$$I_{ie} \simeq I_s$$

şi prin urmare:

$$I_{ie} = I_i + (\gamma_0 \cdot I_s)\, d \qquad (39)$$

Produsul semnalului de cîştig mic γ_0, prin intensitatea de saturare, I_s reprezintă, în felul acesta, puterea care poate fi realizată în W/m^3 pe unitatea de lungime a amplificatorului.

Din ecuaţiile (9) şi (33) se obţine:

$$\gamma_0 I_s = h\nu\left[\frac{N_{20} - \left[\frac{g_2}{g_1}\right] N_{10}}{\tau_2 + \tau_1}\right] \qquad (40)$$

Pentru un mediu cu cîştig mare

$$N_{20} \gg g_2 N_{10}/g_1 \quad \text{şi} \quad \tau_2 > \tau_1$$

Prin urmare folosind ecuaţia (21), se obţine:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$I_s = h\nu R_2 \qquad (41)$$

unde R_2 este rata de pompaj pe nivelul superior al amplificatorului sau laserului.

Evident, aceasta reprezintă densitatea de putere maximă extractibilă dintr-un amplificator iar puterea reală furnizată va reprezenta o fracţiune din $h\nu R_2$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5. Laserul cu He - Ne

Cunoştinţele acumulate pînă acum despre sistemele atomice ale neonului şi heliului vor fi aplicate la cazul laserului cu He- Ne, cu precizarea importantă că, în acest caz, ciocnirile se produc între atomii metastabili de heliu şi atomii de neon în starea fundamentală, pentru a produce atomi de neon excitaţi pe stările corespunzînd nivelelor superioare ale tranziţiilor laser convenţionale.

O diagramă parţială a nivelelor energetice, care arată în acelaşi timp şi unele procese importante la care sînt supuşi atomii de acest tip, poate fi urmărită pe figura 2.

Procesele importante pentru pomparea laserului cu He-Ne implică transferul rezonant de energie prin ciocniri inelastice atom-atom, între atomii de heliu excitaţi şi atomii de neon pe starea fundamentală. Cum se poate urmări de pe figura 2 un atom de heliu excitat pe starea metastabilă 2^1S poate ciocni un atom de neon pe starea fundamentală şi produce un atom de neon excitat pe starea 3 s, atomul de heliu revenind în acest fel pe starea fundamentală

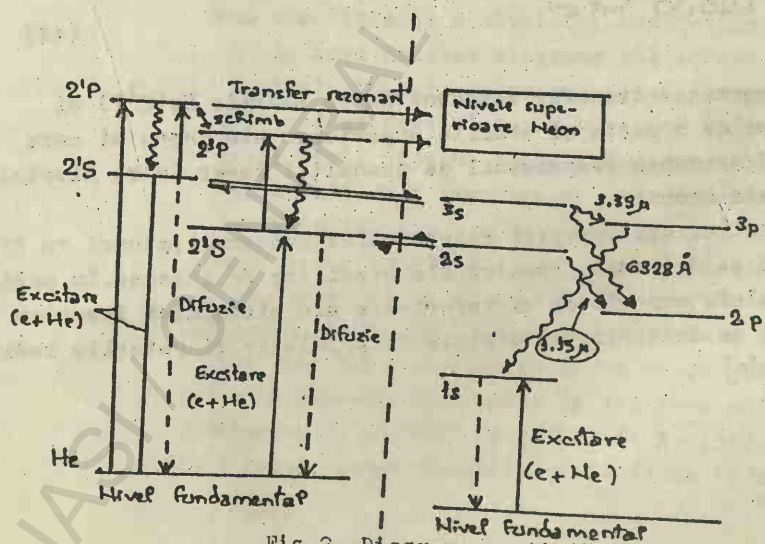


Fig.2. Diagrama parţială de nivele energetice pentru sistemul heliu-neon (reprezentativă dar nu la scară reală).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceasta este un mecanism de excitare foarte selectiv şi este pe larg responsabil de invergia de populaţie a nivelelor, implicînd radiaţiile neonului 6328 Å şi 3,39 μm . Deasemenea apare un transfer rezonant între stările He (2^3S) —— Ne(2s) care dau inversiile de populaţie ale neonului, implicînd radiaţia Ne I 1,15 um.

Ratele principale de excitare prin transfer de energie şi inversele acestora, stabilite pe cale experimentală sînt următoarele [4] :

pentru $He(2^1S) + Ne \longrightarrow Ne(3s_2) + He$ (41)
$R = 6,46 \cdot 10^{-17} m^3 \cdot s^{-1}$

pentru $Ne(3s_2) + He \longrightarrow He(2^1S) + Ne$ (42)
$R = 2,53 \cdot 10^{-16} m^3 \cdot s^{-1}$

pentru $He(2^3S) + Ne \longrightarrow Ne(2s) + He$
$R = 3,85 \cdot 10^{-18} m^3 \cdot s^{-1}$ (43)

şi
pentru $Ne(2s) + He \longrightarrow He(2^3S) + Ne$
$R = 1,20 \cdot 10^{-18} m^3 \cdot s^{-1}$ (44)

Există deasemenea transfer rezonant între stările $He(2^1P)$ şi $He(2^3P)$, pe de o parte şi stările superioare ale neonului care poate fi deasemenea responsabil de tranziţii laser între nivelele 6 p - 6d ale neonului.

Dacă coeficienţii proprii ratelor sînt cunoscuţi, atunci va fi posibil să se determine populaţiile speciilor de interes, în particular nivelele superioare şi inferioare ale sistemului laser cu neon şi să se determine inversiile de populaţie şi puterile radiante produse [5] .

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.1. Ecuaţiile ratei. Inversia de populaţie şi cîştigul optic, pentru laserul cu He-Ne

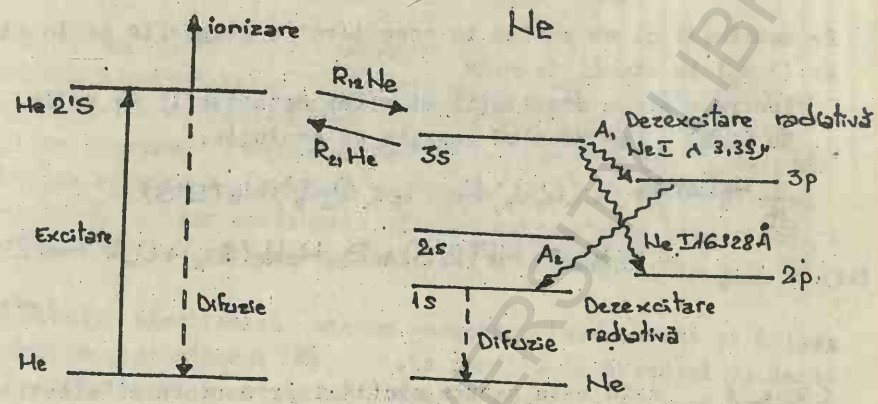


Fig.3 Diagrama parţială a nivelelor energetice şi cursul unor procese pentru laserul cu He-Ne la 3,39 μm sau 6328 Å.

Să considerăm laserul cu He-Ne, funcţionînd la 6328 Å sau la 3,39 um. O diagramă simplificată a nivelelor energetice se poate urmări pe figura 3. La baza acestei diagrame stă schema clasică a laserului cu patru nivele, în care se presupune că din cauza mecanismului selectiv de pompaj, nivelul laser superior (3S) este pompat mult mai puternic decît nivelul laser inferior (3 p sau 2 p). Apoi, convingerea obţinerii unei inversii de populaţie este dată şi de faptul că coeficientul A , de emisie spontană pentru nivelul $3s$ este aproximativ $1,3 \times 10^7 s^{-1}$ [5] , mai mic decît coeficientul A pentru nivelul $2p_4$ care este $5,24 \times 10^7 s^{-1}$ [6] ; în acest fel nivelul laser inferior se dezexcită radiativ cu o rată mai mare deci mai rapid decît nivelul superior şi se va produce o inversie de populaţie chiar în absenţa proceselor de excitare selectivă.

Pentru determinarea densităţii speciilor de Ne (3s), trebuie rezolvată ecuaţia ratei pentru speciile excitate He (2^1S) şi Ne (3s) la staţionaritate:

$$\frac{d}{dt} Ne(3s_2) = R_{12} NeHe(2^1S) - R_{21} HeNe(3s_2) - A_1 Ne(3s_2) = 0 \qquad (45)$$

unde Ne şi He reprezintă densităţile gazelor neutre de neon şi de heliu. Din această ecuaţie se găseşte:

$$Ne(3s_2) = \frac{R_{12}\,Ne}{R_{21}\,He + A_1}\,He(2^1S) \qquad (46)$$

De subliniat că nu se iau în considerație pompările de la nivelul Ne ($3\,s_2$) la atomii de neon.

Pentru găsirea densității atomilor metastabili de heliu He ($2\,^1S$) , se rezolvă ecuația de evoluție:

$$\frac{d}{dt}He(2^1S) = n_e\langle Q_p v_e\rangle He - n_e\langle Q_d v_e\rangle He(2^1S) - R_{12}\,Ne\,He(2^1S) + R_{21}\,He\,Ne(3s_2) + D_m\nabla^2 He(2^1S) = 0 \qquad (47)$$

Aici

$\langle Q_p v_e\rangle$ este rata pentru excitări prin ciocniri electronice, de pe starea fundamentală.

$\langle Q_d v_e\rangle$ - rata coeficientului pentru distrugeri prin ciocniri electronice, a stării excitate date (prin excitări, ionizări, dezexcitări)

R_{12} - rata transferului rezonant $He(2^1S) \longrightarrow Ne\ (3s_2)$

R_{21} - Rata transferului rezonant $Ne(3s_2) \longrightarrow He\ (2^1S)$

D_m - coeficientul de difuzie pentru specia de atomi metastabili de heliu (2^1S)

ne - concentrația electronilor

Dacă se presupune că atomii metastabili de heliu He (2^1S) sînt distribuiți în modul fundamental de difuzie, atunci:

$$\nabla^2 He(2^1S) = -\frac{He(2^1S)}{\Lambda^2} = -\left[\frac{2.405}{r}\right]^2 He(2^1S) \qquad (48)$$

în care r este raza tubului de descărcare electrică, iar soluția pentru ecuația (47) are forma:

$$He(2^1S) = \frac{n_e\langle Q_p v_e\rangle He + R_{21}\,He\,Ne(3s_2)}{n_e\langle Q_d v_e\rangle + R_{12}\,Ne + D_m\cdot\left[\frac{2.405}{r}\right]^2} \qquad (49)$$

Folosind ecuația (46) pentru exprimarea densității neonului Ne ($3s_2$) în funcție de densitatea He (2^1S), ecuația (49) se prezintă sub forma :

$$He(2^1S) = \frac{n_e \langle Q_1 v_e \rangle He}{n_e \langle Q_2 v_e \rangle + \frac{R_{12} He A_1}{R_{21} He + A_1} + D_m \left[\frac{2,405}{r}\right]^2} \qquad (50)$$

valabilă în vecinătatea axei tubului.

Densitatea atomilor de heliu, pe starea He (2^1S) se poate obține din cunoașterea coeficienților ratei, și bineînțeles populația stării de excitate a neonului Ne($3s_2$) va urma populația He(2^1S). Secțiunile eficace de excitare pentru He (2^1S) și He (2^3S) sînt cunoscute [21] . iar secțiunile eficace de ionizare prin ciocniri electronice, de pe stări metastabile pot fi estimate cu relațiile teoretice din [22] și [23]

Densitatea electronică este un parametru independent și în unele cazuri a fost măsurat [8] ,în funcție de curentul de descăr care în amestecuri speciale și-n tuburi speciale, cu rază adecvată. Funcțiile de distribuție sînt totuși, în general, necunoscute și chi dacă se dispune de temperaturi electronice măsurate [9] calculele bazate pe o presupusă distribuție maxwelliană vor conduce la o considerabilă supraestimare a ratei de excitare.

Deoarece funcțiile de distribuție nu sînt cunoscute, nu vor fi efectuate calcule complecte la acest punct; totuși cum s-a văzut la tratarea proceselor fundamentale dintr-o descărcare electrică în heliu, densitatea metastabililor de heliu este de așteptat să varieze liniar cu curentul de descărcare sau cu densitatea de electroni la densități electronice mici, dar va dobîndi o saturare odată cu creșterea curentului, în punctul unde procesele de ditrugere prin ciocniri electronice devin importante [10] .

Rezultatele experimentale privind comportarea densității He (2^1S) în funcție de curent într-un amestec 0,5 torr He - 0,1 torr Ne se reflectă în reprezentarea din fig.4 [10] .

Relația directă, prevăzută, între densitatea atomilor de neon, Ne($3s_2$) și cea a atomilor de heliu (2^1S) a fost deasemenea verificată experimental prin studierea radiației spontane emise-proporțională cu densitatea atomilor excitați pe starea $3s_2$ (fig.5)

Primul lucru important de remarcat aici este acela că radiația spontană a neonului emisă la 6328 Å ($3s_2 - 2p_4$), urmează exact dependența populării stării $3s_2$, urmează exact dependența populării stării metastabile He (2^1S), în funcție de curentul de descărcare (fig.4), în acord cu previziunea teoretică. Al doilea lucru important de notat este acela că radiația Ne I λ 4928 Å [$5s_2 - 2p_2$],

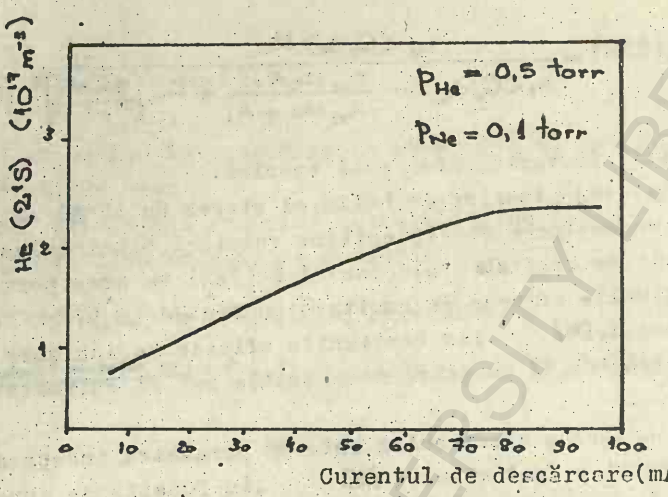


Fig. 4. Densitatea He(2^1S) în funcţie de curentul de descărcare, în amestecul He-Ne. Diametrul tubului a fost 6 mm [10] .

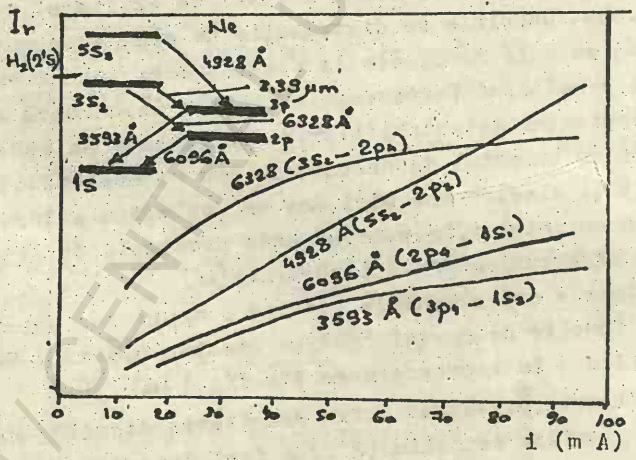


Fig. 5. Emisia radiantă spontană Ir a Ne într-un amestec He-Ne, în unităţi arbitrare, în funcţie de curentul de descărcare i în miliamperi.

proporţională cu populareа stării $5s_2$, creşte liniar cu curentul Aceastâ comportare se poate explica prin faptul că starea $5s_2$ este populată în primul rînd prin ciocniri electronice directe de pe starea fundamentală sau prin tranziţii în cascadă de pe nivele su-

perioare (excitate deasemenea prin ciocniri electronice directe), procese care se pot petrece în paralel cu creşterea densităţii electronice şi deci a curentului şi care dau o dependenţă liniară a densităţii stării $5s_2$ de densitate a electronilor [10] .

De fapt, după cum rezultă din fogura 2, transferul de excitare de pe nivele superioare ale heliului pot deasemenea constitui un mecanism important de pompaj pentru nivelel 5s şi altele superioare .

Să urmărim acum curbele care redau populaţiile stărilor $2p_4$ şi $3p_4$. Aceste curbe dau deasemenea o saturare şi determinarea densităţilor acestor nivele inferioare laser poate fi complicată datorită tranziţiilor în cascadă de pe nivele superioare, ca de exemplu $3S_2$ care se saturează din cauza saturării mecanismului de pompaj de la heliu, populării prin ciocniri electronice de pe nivele inferioare şi depopulării datorate ciocnirilor atom-atom, precum şi dezexcitării prin ciocniri electronice.

Revenind la figura 3 se poate constata că mecanismele de populare pentru nivelele laser inferioare sînt fundamentalmente de trei categorii şi anume:

∝) - tranziţii radiative în cascadă de pe nivele superioare.

β) - excitarea prin ciocniri electronice de pe starea fundamentală şi

γ) - prin ciocniri în trepte de pe nivelele 1s .

Tranziţiile radiative în cascadă de pe nivelele 3s nu constituie o problemă, bineînţeles deoarece raportul favorabil al coeficienţilor de emisie spontană, A, asigură că nivelele 2p se dezexcită mx mai rapid cu 2 eV sub nivelele 2p şi prin urmare pot fi relativ uşor ridicate pe nivelele 2p.

Deoarece se pot realiza densităţi destul de mari de nivele 1s , atît excitarea electronică pe nivelele 2p cît şi posibilul rol al captării radiative care reduce dezexcitarea radiativă a nivelelor 2p , pot influenţa puternic inversia de populaţie a tranziţiei 6328 Å, ca şi alte tranziţii laser în sistemul He-Ne [11]

Curbele care reprezintă emisiile spontane $2p_4$- 1 s_4 şi $3p_4$-$1s_2$, de pe figura 5, reprezintă nişte buni indicatori ai populării nivelelor inferioare, în funcţie de curent. Cu emisia spontană de pe nivelele 3 s_2 aceste curbe dau indici asupra inversiei de populaţie ale tranziţiilor privind radiaţiile 3,39 μm şi 6328 Å, în funcţie de curentul de descărcare.

Măsurători de semnal de cîştig optic mic, la 3,39 μm, pentru o

descărcare în He-Ne, fără efect laser, sînt reprezentate pe figura 6 [10].

Această curbă este consistentă cu previziunea populației făcută în baza figurii precedente.

Cîştigul în funcţie de curent pentru tranziţia ce dă Ne I 6328 Å este în esenţă similar, dar este, bineînţeles, mult mai mic; sistematic de ordinul a cîtorva procente pe metru.

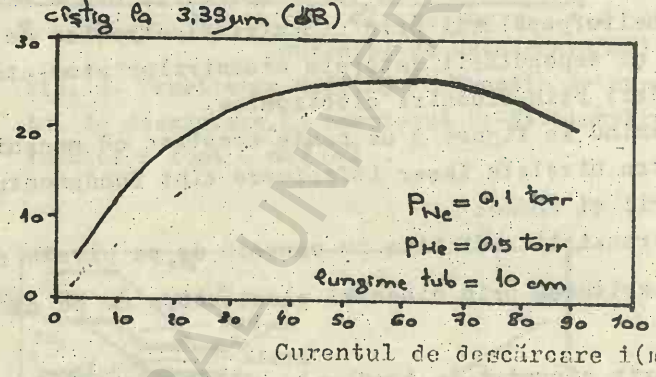


Fig.6. Cîştigul mic la 3,39 μ în funcţie de curentul de descărcare [10]

Evident, acţiunea laser poate fi prezisă atît la lungimea de undă 3.39 μm cît şi la 6328 Å, şi rezultatele experimentale confirmă destul de bine teoria, incluzînd faptul că există un curent optimal peste care intensitatea laser descreşte, datorită combinării saturaţiei nivelului laser superior şi creşterii populaţiei nivelului laser inferior.

Se va lua acum în studiu a treia tranziţie laser foarte bine cunoscută şi anume tranziţia ce dă NeI λ = 1,15 μm. Oscilaţii în jurul lungimii de undă λ = 1,15 μm apar datorită inversiei de populaţie între nivelele 2s - 2p ale neonului. Este de aşteptat, în baza discuţiilor precedente, că mecanismul primar de excitare a nivelelor 2s să fie cel al ciocnirilor atomilor de Ne cu atomii excitaţi de heliu [He (2^3 S)] . Totuşi, acest mecanism nu-i chiar cel real. In acest caz, ciocnirile electronice cu atomii de neon pe starea fundamentală, pot fi, accidental, tot atît de importante, ca şi

transferul prin ciocniri, între He și He (2^3S)[12].

Valorile relative ale excitărilor sînt redate pe figura 7.

Două lucruri importante se relevă aici. În primul rînd starea $3\,S_2$ este mult mai mult pompată prin ciocniri cu He și-n felul acesta în laserii cu heliu-neon, liniile laser, observate ca provenind de pe nivelele 3s, provin de la nivelele $3s_2$ (6328 Å și 3,39 μ).

Într-adevăr, este uneori surprinzător că nivelul $3s_2$ este singurul dintre nivelele 3s, care este excitat selectiv de către atomii de heliu, excitați pe starea 2^1S. Mecanismele cele mai uniforme de populație a stărilor 2s, rezultă din acțiunea laser pentru toate nivelele 2s.

Apoi, deoarece excitarea nivelelor 2s prin ciocniri electronice este importantă, este posibil să se obțină acțiune laser de la nivelele 2s (1,15 μm) în neonul pur, în timp ce la acțiune laser la 6328 Å și 3,39 μm, reclamă folosirea heliului, pentru pomparea nivelului $3s_2$ (fig. 8)

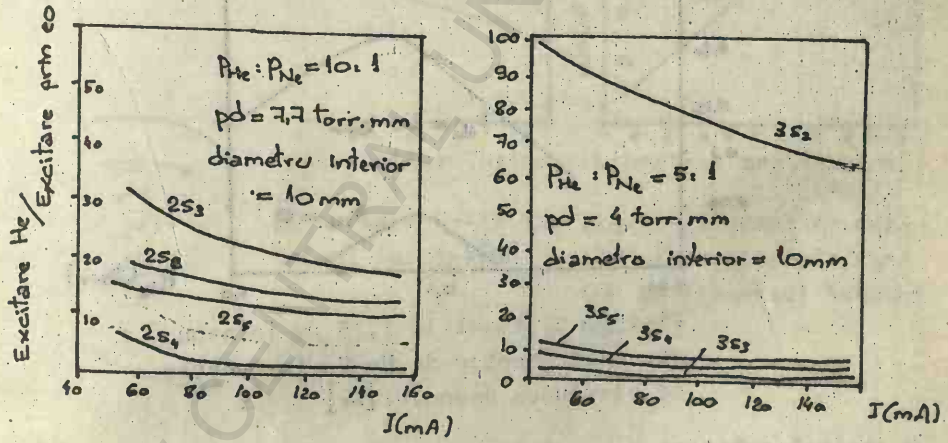


Fig. 7. Raportul excitărilor prin ciocniri cu He și cu electroni în amestec He-Ne, în funcție de curentul de descărcare, după datele din [12].

5.2 Legile de similitudine pentru laserii He-Ne

Una dintre cele mai importante probleme ale proiectării laserilor, o constituie legile de scală sau legile de similitudine, care permit prevederea corectă a parametrilor optimi de funcţionare în dependenţă de variaţia diferiţilor parametri în particular, de variaţia produsului dintre presiune şi distanţa dintre electrozii tubului de descărcare (pd).

In cazul laserilor cu heliu-neon, care furnizează radiaţiile NeI λ 6328 Å şi NeI λ 3,39 μm, astfel de legi de similitudine sînt cunoscute şi pot fi aplicate în diferite cazuri particulare.

Pentru aceste tipuri de generatoare de radiaţii, cîştigul laser optim, într-un domeniu de valori ale diametrelor 1-15 mm, se găseşte a fi la pd = 2,9- 3,6 torr-mm şi $p_{He} = 5\ p_{Ne}$ [13]

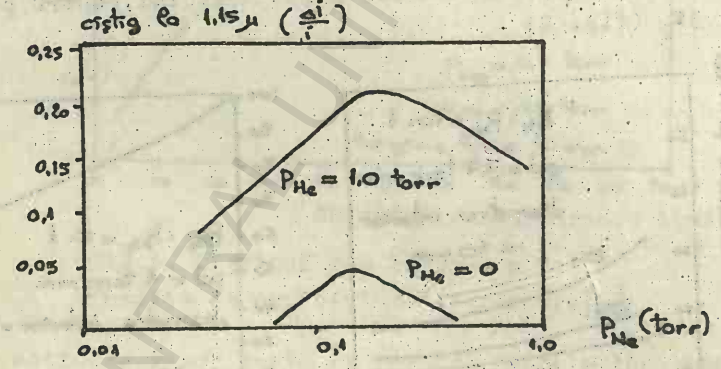


Fig. 8. Cîştigul la 1,15 μm în neon pur şi-n amestec de He-Ne, în funcţie de presiunea neonului [14]

O analiză calitativă succintă a relaţiilor de similitudine se reflectă în figurile 9, 10, 11 [13,15],

De aici rezultă că produsul pd optimal creşte odată cu creşterea diametrului capilarului şi prezintă cele mai ridicate valori la raportul He:Ne = 10:1 Raportul optimal He:Ne scade cu creşterea diametrului capilarului, iar curentul optim creşte cu creşterea diametrului tubului.

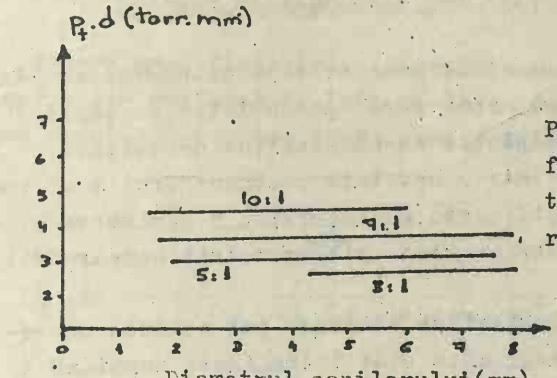


Fig. 9.

Produsul $p_t d$ optimal în funcţie de diametrul tubului, pentru diferite raporturi He-Ne [15]

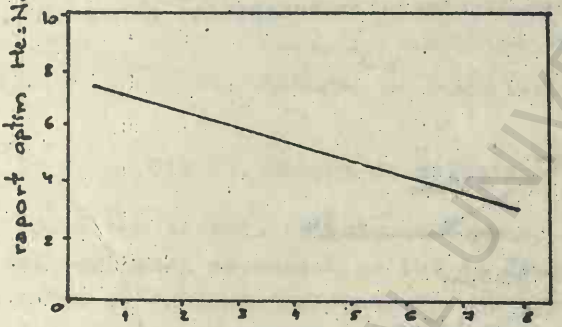


Fig.10. Raportul optimal He-Ne, în funcţie de diametrul tubului [15]

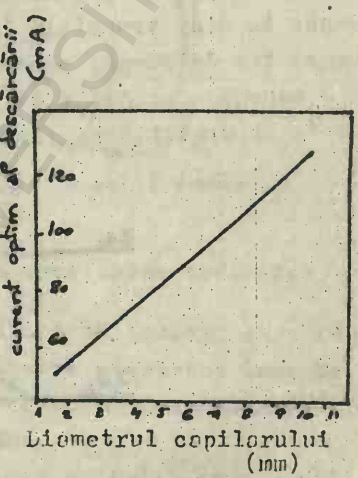


Fig.11 Curentul de descărcare optimal, în funcţie de diametrul tubului [15]

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.3 Interacţii implicînd tranziţii în cascadă

Toate calculele prezentate pînă acum priveau determinarea semnalului de cîştig mic la un mediu laser potenţial, care implică calcularea inversiei de populaţie în condiţii de neactivare.

Cînd mediul este plasat într-o cavitate rezonantă, încît să poată să apară emisie stimulată, poate să intervină o schimbare profundă în populaţia stărilor excitate şi în parametrii descărcării [16-19].

Schimbările în populaţia stărilor excitate pot conduce deasemenea la noui tranziţii laser care sînt întreţinute numai cu acest tip de pompaj pentru stimularea emisiei [16-19].

O schemă succintă a diagramei nivelelor energetice a neonului, poate fi urmărită pe figura 12.

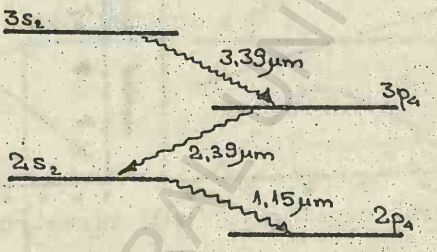


Fig.12. Diagrama cu nivelele energetice pentru efectul tranziţiilor în cascadă în laserii cu He-Ne.

Fără o cavitate laser, tranziţia ce dă radiaţia 2,396 μm este absorbantă. Cînd o cavitate rezonantă laser permite oscilaţii la 3,39 μm, emisia stimulată, puternică la 3,39 μm, pompează nivelul $3p_4$ şi inversează raportul de populaţii la tranziţia $3p_4 - 2s_2$, conducînd la obţinerea de oscilaţii laser pe lungimile de undă Ne I λ 2,396 μm şi 1,1526 μm.

Oscilaţiile pe λ 1,1526 μm conduc, bineînţeles, la depopularea nivelului inferior al radiaţiei laser 2,396 μm. Cîştigul pe radiaţia 1,15 μm, folosind tranziţiile în cascadă este considerabil mai mare decît cel care se obţine fără stimularea oscilaţiei 3,39 μm. Aceleaşi efecte pot însoţi şi oscilaţiile laser Ne I λ 2,035 μ $[3p_4 - 2s_4]$ şi Ne I λ 1,525 μm $[2s_4 - 2p_7]$ [11].

5.4. Dispozitiv experimental privind laserul cu He-Ne.

Schema unui dispozitiv laser, întocmită pe principiul primului laser gazos realizat în 1960 de Javan, Bennett şi Herriott [22] folosind amestecul de gaze He-Ne, este redată în figura 13.

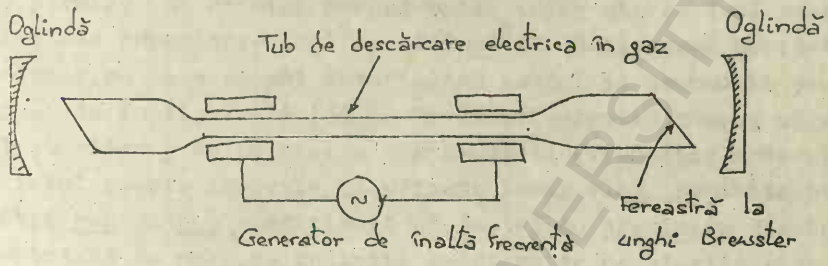


Fig.13. Schema de principiu a unui laser cu(He-Ne)

După cum se vede aceasta se compune din două oglinzi care formează cavitatea rezonantă, un tub de descărcare electrică lung de un metru şi cu diametrul interior de 1,5 cm şi un generator de înaltă frecvenţă ce dă oscilaţii de 25-30 MHz.

Amestecul de gaz din tub, la primul laser cu heliu-neon conţinea heliu la presiunea de 1 torr şi neon la presiunea de 0,1 torr Nivelul metastabil al heliului 2^3S, care se excită prin ciocniri electronice directe, este foarte apropiat de nivelul 2s al neonului (diferenţa dintre acestea fiind(ΔW = 0,15 eV). Inversie de populaţie, în acest caz, se realizează între nivelele neonului 2s şi 2p (fig.2). Deasemenea, prin transfer de energie de excitare de la nivelul metastabil 2^1S al heliului, la nivelele 3s ale neonului, se realizează inversii de populaţie şi emisie laser între nivelele 3s-3p, 3s -2p, 3p- 1s.

Deşi probabilitatea transferului de energie de excitare între aceste nivele este foarte mică, valoarea mare a raportului dintre timpii de viaţă ai nivelelor 2s şi 2p, $\frac{2s}{2p}$ favorizează în foarte mare măsură producerea efectului. Prin tranziţiile $2s_i - 2p_j$ apar astfel 30 radiaţii de lungimi de undă diferite, cuprinse în intervalul spectral 9000-18000 Å. Printr-un mecanism similar apare şi radiaţia din vizibil a neonului, Ne I 6328 Å ($3s_2 - 2p_4$), care şi

conferă culoarea roşie, radiaţiilor emise de acest laser, în acest domeniu spectral.

In laserii cu He-Ne nu se realizează puteri foarte mari radiative (în mod obişnuit puterea lor se situează sub 1 W), dar în ceea ce priveşte stabilitatea, direcţionalitatea radiaţiilor şi gradul de coerenţă al acestora, depăşeşte performanţele celorlalte tipuri de lasere.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6. Laseri pompati prin ciocniri electronice

S-au obţinut oscilaţii laser, în gaze nobile pure Ne, Ar, Kr şi Xe şi folosind pompaje numai prin ciocniri electronice.

In acest caz, starea fundamentală constă dintr-o pătură închisă de configuraţii $(np)^6$ şi pot exista tranziţii optice puternice permise şi de aici pompaj optic între starea fundamentală şi nivelele superioare $(np)^5ns$ şi $(np)^5nd$. O diagramă a nivelelor de energie, pe care se pot materializa astfel de tranziţii poate fi urmărită în figura 14 [14]. Nu există efectiv pompaj electronic al stărilor p de pe starea fundamentală (tranziţie interzisă) şi-n felul acesta inversie şi acţiune laser sînt posibile prin tranziţii s-p şi d-p, condiţionat de faptul că presiunea gazului să fie suficient de mare, ca radiaţia spontană de pe stările s şi d, pe starea fundamentală, să fie blocată (absorbită) şi suficient de coborîtă pentruca ciocnirile cu transfer de excitare să fie neimportante şi prin urmare rata ciocnirilor superelastice cu electronii să fie mult mai mică decît cea a dezexcitărilor spontane.

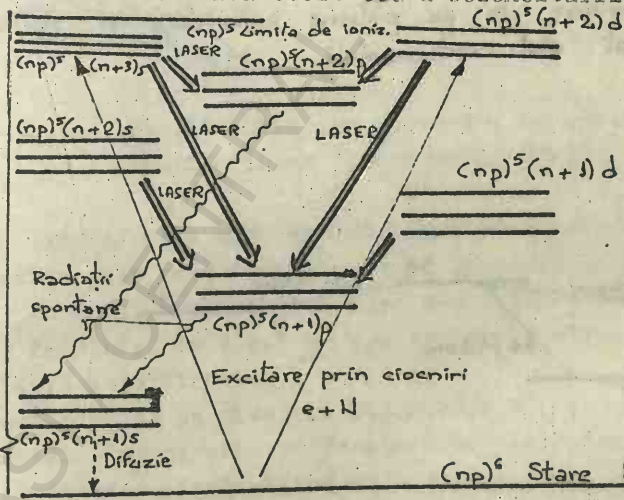


Fig.14. Diagramă de nivele de energie, tipică pentru gaze nobile pure [14]

Se dovedeşte că presiunea optimă este de ordinul cîtorva zecimi de torr iar cîştigul variază invers cu diametrul tubului. Timpii de viaţă radiativi ai nivelelor p sînt scurţi (10^{-8}s) şi de aceea nivelele inferioare se dezexcită rapid, în jos pe nivele-

le 1s şi se poate obţine o inversie de populaţie pe bază de undă continuă.

Este de asemenea posibil să se inverseze populaţiile privind tranziţia 2p-1s pe bază de puls, dar nu continuu din cauza lungimii mari a timpilor de viaţă ai nivelelor 1s.

Oscilaţii, în cazul gazelor nobile mai grele apar de regulă în configuraţiile d-p şi există mai multe raţiuni pentru acest lucru [14]. .In primul rînd la gazele mai grele, păturile d devin din ce în ce mai depopulate în raport cu păturile s şi de aceea solicită mai puţină energie de excitare şi rata de excitare a nivelelor d este cu aproximativ un ordin de mărime mai mare decît cea corespunzătoare nivelelor s . In al doilea rînd, probabilităţile de tranziţie pentru tranziţiile d--> p sînt mai mari decît cele pentru tranziţiile s→p .

O importanţă particulară o prezintă sistemul xenonului 5d - 6p, constituit din douăzeci linii între 2 şi 13 μm [20] .

O diagramă a nivelelor de energie cu tranziţiile laser precizate, pentru cazul xenonului, poate fi urmărită pe figura 15. Cu semnul prim se notează stările corespunzînd cazului cînd momentul orbital al electronilor de pe pătura exterioară şi spinul electronului excitat sînt antiparaleli.

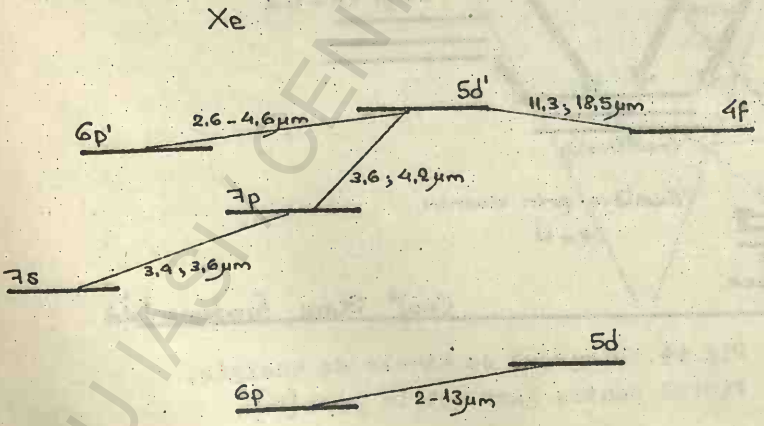


Fig.15. Diagrama nivelelor de energie şi liniile laser pentru atomul de xenon [20]

O diagramă similară este redată în figura 16 pentru neon. In acest caz, tranziţiile 5s-4p se datorează probabil pompajului cu metastabili de heliu, ci nu pompajului prin ciocniri electronice

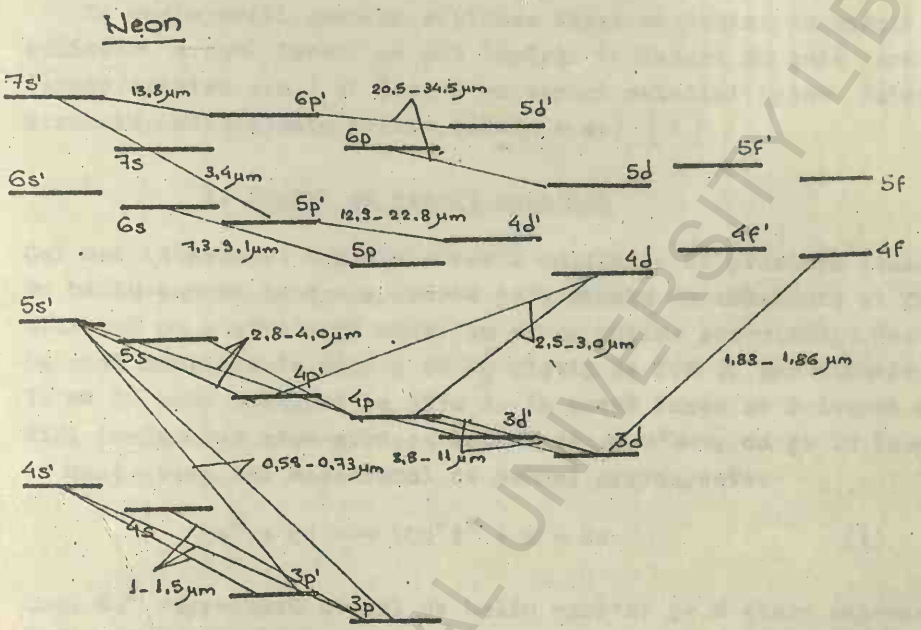


Fig.16 Diagrama nivelelor de energie şi liniile laser în neonul pur [20]

Deşi configuraţia electronică a heliului este net diferită de cea a altor gaze rare totuşi acţiune laser în heliu este posibilă [21] . In acest caz, acţiune laser s-a obţinut la 95,8 μm pe tranziţia 3^1P- 3^1D şi la 216,3 μm , pe tranziţia 4^1P- 4^1D. Mecanismul de excitare este direct.

Tranziţiile de pe nivelele superioare 3^1D şi 4^1P pe nivelul fundamental sînt permise cu foarte mare probabilitate, timpii de viaţă ai acestor nivele fiind de 1,7 şi 3,9 ns, respectiv şi de aceea ele sînt puternic pompate prin ciocniri electronice. Stările inferioare nu sînt conectate optic cu cea fundamentală şi de aceea nu sînt pompate prin ciocniri cu electronii. La presiunea de lucru radiaţia care apare prin tranziţii între nivelele superioare şi cel fundamental este blocată cu timpii de viaţă de 73,3 ns pentru starea 3^1P şi 116 ns, pentru starea 4^1P.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceşti timpi de viaţă depăşesc timpii de viaţă de dezexcitare ai stărilor inferioare de 15,4 ns pentru starea 3^1D şi 37,8 ns pentru starea 4^1D. Sub aceste condiţii sînt posibile continue inversii de populaţie şi acţiuni laser.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL V

LASERI IONICI

In unele medii gazoase, acţiunea laser se obţine cu specii ionizate. Aceşti laseri se pot împărţi în laseri cu gaze rare (argon, cripton ş.a.) şi laseri cu vapori metalici (plumb, calciu, germaniu, indiu, staniu, mercur, cadmiu ş.a.) [1]

1. Laseri cu vapori metalici

Cel mai interesant caz din această categorie îl prezintă laserul cu heliu-cadmiu, deoarece, acesta este simplu de construit şi funcţionează cu o eficienţă mare. Cu el se obţine aproximativ 2oo mW în undă continuă la 4416 Å cu un cîştig de 2o% şi aproximativ 2o mW în undă continuă la 3250 Å. In acest laser se folosesc ciocniri inelastice atom-atom, ca metodă de excitare, ca şi în laserul cu heliu-neon, iar mecanismul de pompaj propus, este:

$$He^{M} + Cd \longrightarrow (Cd^{+})^{x} + e + He \qquad (1)$$

unde He^{M} reprezintă atomul de heliu excitat pe o stare metastabilă Pompajul poate să apară deasemenea prin intermediul spectrelor moleculare

$$He_2^{M} + Cd \longrightarrow (Cd^{+})^{x} + 2\,He + e \qquad (2)$$

$$He_2^{+} + Cd \longrightarrow (Cd^{+})^{x} + 2\,He \qquad (3)$$

O diagramă parţială a nivelelor de energie pentru ionul de cadmiu (Cd^{+}), se poate urmări pe figura 1

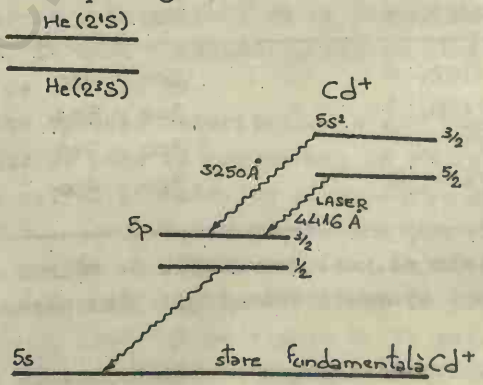


Fig.1 Schema simplificată a nivelelor de energie pentru Cd^{+} şi liniile laser corespunzătoare.

Funcţionarea laserului cu He-Cd este, evident, similară laserului cu He-Ne.

Prezintă, însă şi unele aspecte deosebite, care urmează să fie luate în consideraţie. Unul este acela că la temperaturile normale de funcţionare metalul folosit este solid şi-n felul acesta regiunile de descărcare trebuie să fie încălzite, în scopul producerii vaporilor metalici la presiunea necesară realizării efectului laser. Efectul este în particular remarcabil în cazul laserului cu He-Cd, la care, o creştere a temperaturii şi cu aceasta a presiunii vaporilor, schimbă culoarea descărcării, din cea galbenă caracteristică heliului în cea albastră caracteristică cadmiului şi datorită potenţialului redus de ionizare al cadmiului, impedanţa sau temperatura electronilor din descărcare, scad brusc.

Exemple de temperaturi necesare pentru funcţionarea unor laseri cu vapori metalici pot fi urmărite pe tabelul 1 [2].

Tabelul 1. Lungimile de undă şi temperaturile de funcţionare ale laserilor ionici cu vapori metalici.

Elementul	(Å)	Temperatura (^{o}C)
Ge II	5131, 5	900 - 1000
	5178, 4	900 - 1000
Sn II	5798, 7	900 - 1000
	6453, 0	1000
	6844, 0	1000
Pb II	5372, 1	650 - 800
In II	4680, 5	875 - 1000
Cd II	4415, 6	200 - 300
Zn II	6102, 8	300 - 400
	7478, 3	300 - 500
	7587, 5	300 - 500
	7611, 8	300 - 400

Se poate constata că, cel mai simplu de mînuit sînt laserii cu Cd II şi cele mai avansate tehnologii sînt necesare pentru laserii cu Sn II.

O problemă importantă pe care o ridică laserii cu He-Cd, este pomparea cataforetică a cadmiului de la anod la catod. Un neajuns

al laserului cu heliu-cadmiu este şi acela că timpul de funcţionare al acestuia este foarte limitat.

O soluţie acceptabilă în rezolvarea acestei probleme este folosirea unei descărcări cu efect catodic cavitar [3, 4]. Această configuraţie elimină problema cata forezei şi din cauza funcţiei de distribuţie nemaxwelliană a electronilor, caracteristica efectului catodului cavitar în regim luminescent, s-au găsit noi linii laser în undă continuă [5,6].

2. Laseri ionici cu gaze rare

Această clasă de laseri include binecunoscuţii laseri ionici de argon şi cripton şi prezintă un considerabil interes pentru puterile lor ridiente, de loo W pe bază de undă continuă, ce se poate întinde din vizibil pînă-n ultraviolet. Aceşti laseri sînt însă de slabă eficienţă ($\sim lo^{-3}$), aşa încît energia investită trebuie să fie încă mult mărită, pentru a obţine o energie apreciabilă la ieşire. Investiţiile mari de putere au determinat dezvoltarea considerabilă a tehnologiilor de construire a laserilor ionici cu argon şi cripton.

Pentru exemplificare vor fi trataţi aici, pe scurt, laserii ionici cu argon.

2.1. Laseri ionici cu Argon

Discuţiile vor fi confinate în special pe laserii ionici cu argon deoarece aceşti laseri au fost mai mult studiaţi. Diagrama succintă a nivelelor de energie pentru liniile laser ale ionului de argon este redată în figura 2.

Cu aceşti laseri este posibil să se obţină pe liniile 488o Å, 5145 Å şi 4765 Å, în undă continuă, la ieşire, pînă la loo W, iar în pulsuri energii de ordinul kw.

Sînt mai multe ipoteze referitoare la excitarea nivelelor superioare laser, dar se pare că mecanismul de excitare pentru laserii pulsaţi este cel al ciocnirilor electronice directe de pe starea fundamentală a argonului, iar mecanismul pentru laserii în undă continuă, este cel al excitărilor în mai multe trepte.

Diagrama nivelelor de energie implicate în producerea laserilor pulsaţi, poate fi urmărită pe figura 3. In acest caz, ciocnirea directă de către electron a argonului în starea fundamentală, îl excită pe un nivel superior, prin intermediul proceselor:

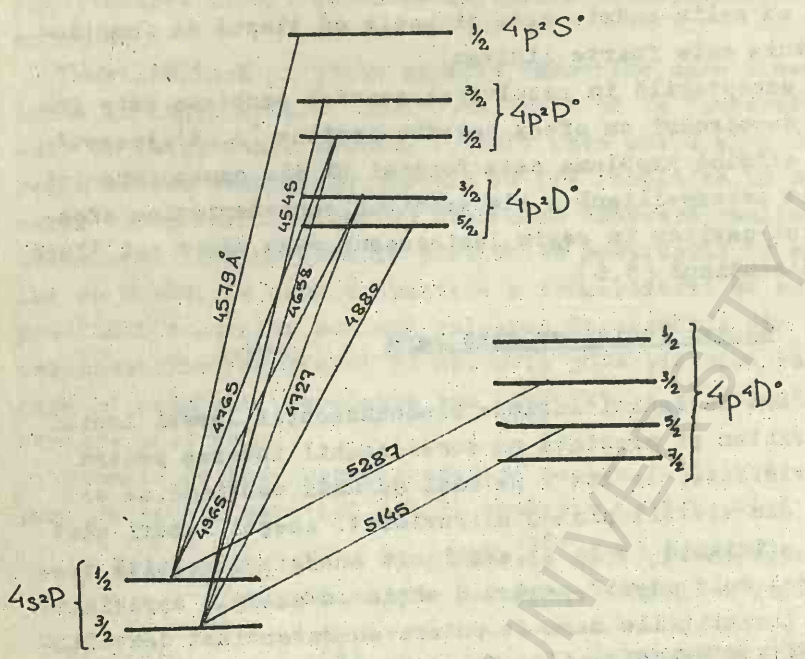


Fig. 2. Diagrama nivelelor de energie şi liniile laser pentru laserul de argon ionic [7]

$$e + Ar \longrightarrow (Ar^+)^{**} + e + e \qquad (4)$$

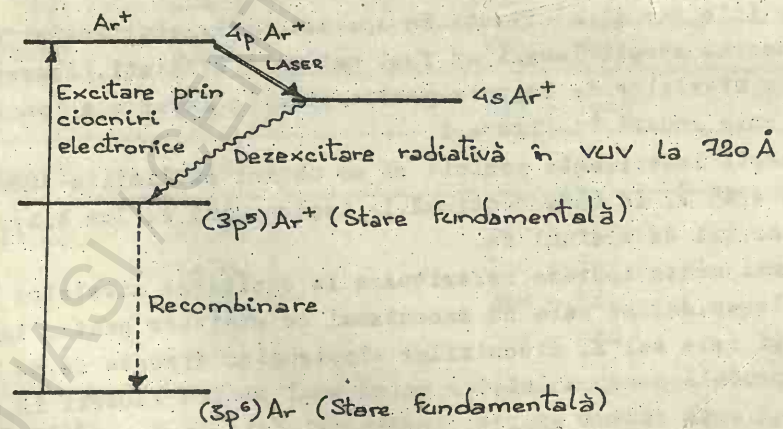


Fig. 3. Procese de pompaj pentru laserul cu argon ionic [8]

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acţiunea laser apare între stările 4p - 4s.Stările 4s au timp de viaţă radiativ mult mai mic decît al stărilor superioare,încît acţiunea laser este posibilă.

Dezexcitarea radiativă se dispune,însă în vacuum ultraviolet şi-n felul acesta captarea rezonantă poate cauza saturare. S-a constatat totuşi [8] ,că starea fundamentală a argonului ionic poate fi deplsată Doppler în afara domeniului de absorbţie, prin diferite lărgiri ale liniilor şi-n acest fel captarea rezonantă poate să nu fie importantă.

Efectele captării,ca şi ciocnirile electronice inelastice şi superelastice cu stările 4s ,asupra dezexcitărilor nivelelor 4s, se pare că nu sînt încă complet rezolvate.

Laserul ionic de argon,în undă continuă,se excită prin procese care conduc la o dependenţă patratică a populării nivelelor superioare laser,de curentul de descărcare. Din figura 4 rezultă combinaţiile proceselor de pompaj,responsabile de acţiune laser,în laserii cu argon ionic,în undă continuă.

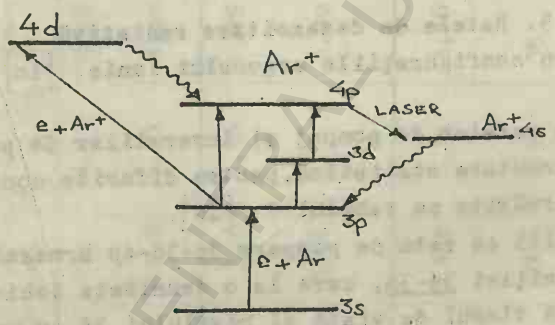


Fig. 4. Procese de excitare în mai multe trepte pentru laserul ionic de argon în undă continuă.-

Ca şi la excitarea prin ciocniri electronice pe nivelul 4p,tranziţiile radiative în cascadă de pe nivelele superioare ale argonului ionic,joacă deasemenea un rol apreciabil [9]

Cercetările teoretice mai de detaliu [10,11] arată că principalele procese de pompare la laserii ionici cu argon în undă continuă sînt ciocnirile electronice cu ionul pe starea fundamentală (3p-4p),excitarea prin tranziţii în cascadă (3p-4d-4p) şi excitare

în trepte (3p -3d -4p)

Procesul principal de depopulare a nivelului laser inferior este dezexcitarea radiativă (4s - 3p).

Ratele de dezexcitare radiativă pot fi urmărite pe figura 5. Deoarece dezexcitările radiative ale stărilor 4s se produc cu o rată de aproximativ 25 ori mai mare decît cea de pe stările 4p, rezultă că aceasta este evident, principala sursă de inversie de populaţie.

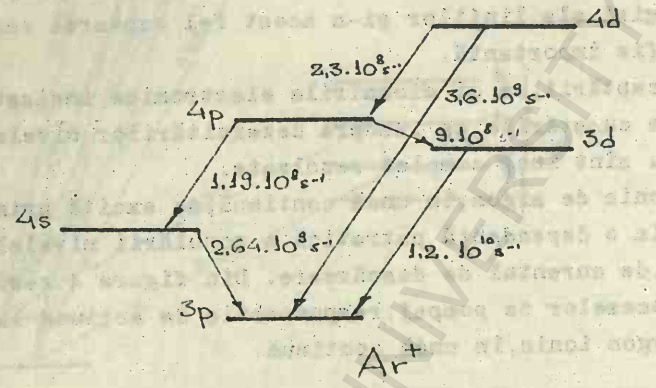


Fig. 5. Ratele de dezexcitare radiativă pentru configuraţiile argonului ionic. [10]

Valorile teoretice ale ratelor de pompaj şi inversiilor de populaţie pe unitatea de greutate statistică, pentru diferite condiţii de descărcare, pot fi urmărite pe tabelul 2 [10].

Din acest tabel rezultă că rata de pompare 3p-3d-4p urmează captarea radiativă a tranziţiei 3d-3p, care la o densitate ionică de $10^{20} m^{-3}$ face să crească timpul de viaţă al nivelului 3d cu un factor de 14-18.

Aceste calcule sînt şi mai elocvente cînd se compară cu rezultatele experimentale [10], după cum rezultă din tabelul 3.

Calcule detaliate ale proceselor de populare pentru laserii ionici de argon, pulsaţi, au dovedit deasemenea efectul de saturare a captării radiative ale nivelelor inferioare, cînd curenţii descărcării pulsate sînt mari. Aceste rezultate pot fi urmărite prin curbele de pe figura 6.

Saturarea este evidentă pentru tranziţiile care dau radiaţiile Ar II 4965 Å şi Ar II 4880 Å. Desigur trebuie să existe un mecanism prezent, care să ajute creşterea populării nivelului superior al radiaţiei Ar II λ 4765 Å şi care să acopere, prin urmare creşte-

Tabelul 2

Po (torr)	J (A/cm^2)	Te(10^4K) Ne (10^{19} m^{-3})	Rata de pompaj 10^{23} m^{-3} s^{-1}				Rată totală de pompaj		Populația 10^{15} m^{-3}		Inversie pe unitate de greutate statist. 10^{14} m^{-3}
			3p-4s	3p-4p	3p-4d-4p	3p-3d-4p	4p	4s	4p	4s	
0,21	160	Te = 5,6 Ne = 2,9	1,7	2,4	0,14	0,02	2,6	4,3	2,0	0,12	0,9
	330	Te = 9,2 Ne = 2,9	7	10,8	0,91	0,06	11,8	18,8	8,3	0,66	3,5
0,37	160	Te = 5,2 Ne = 5,4	5,[illegible]	5,8	0,36	0,29	6,5	11,7	4,7	0,42	1,9
	330	Te = 9,0 Ne = 5,2	23	31,6	2,7	0,90	35,2	58,2	25,6	2,0	10,9
0,62	160	Te = 3,2 Ne =14,4	4,6	4,0	0,10	3,06	7,1	11,8	2,9	1,6	1,0
	330	Te = 6,5 Ne = 13	61	99,6	6,2	35	141	202	80,3	16,4	19

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

rea captării pe starea inferioară.

Consideraţii similare se pot face şi pentru laseri cu alte gaze rare. Deasemenea trebuie subliniat faptul că acţiuni laser s-au obţinut şi în specii dublu ionizate de cripton şi argon [13] (figura 7).

Tabelul 3. Compararea valorilor teoretice şi experimentale ale populării nivelelor 4p şi 4s, într-un laser ionic cu argon, în undă continuă.

Parametrii descărcării		Populare pe unitate de greutate statistică	
Po (torr)	J (A/cm^2)	Experiment	Teorie
o,2	22o	$2,5 - 2,7 \times 1o^{14}$	$25 \times 1o^{14}$
o,67	16o	$2-3 \times 1o^{14}$	$1,3 \times 1o^{14}$
o,3	16o	$4-8 \times 1o^{14}$ $5 \times 1o^{14}$ (4s)	$3 \times 1o^{14}$ $o,7 \times 1o^{14}$ (4s)

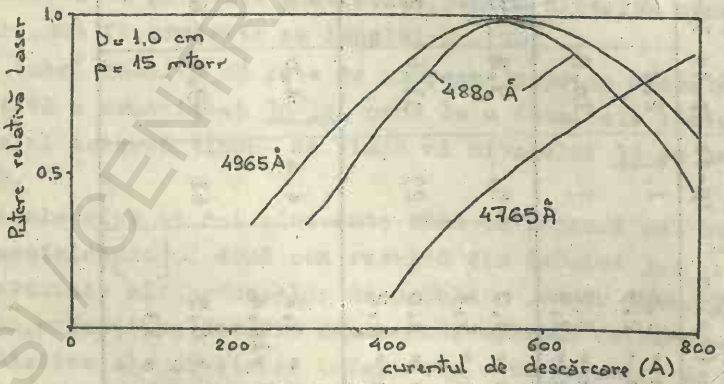


Fig. 6. Efectul de saturare în laserii pulsaţi cu argon ionic [12]

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

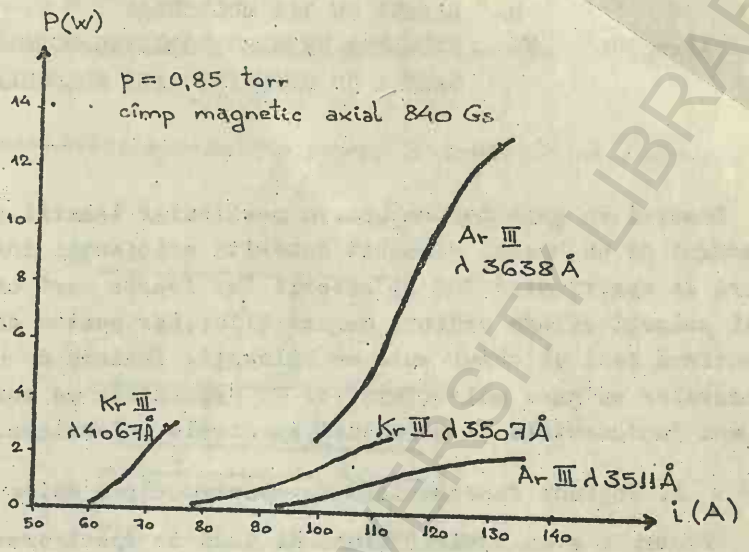


Fig. 7. Puterea de ieşire, în funcţie de curentul de descărcare, pentru laseri cu atomi de argon şi cripton, dublu ionizaţi [13]

Se constată că la valori mai mari ale curentului de descărcare, o eficientă remarcabilă o prezintă laserii cu argon care emit lungimea de undă Ar III λ 3638 Å

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B. LASERI CU GAZ MOLECULAR

CAPITOLUL VI. ELEMENTE DE SPECTROSCOPIE MOLECULARA LASERI CU DIFERITE GAZE MOLECULARE

Laserii cu gaze moleculare,în particular laserii cu CO_2,s-au bucurat de un succes deosebit datorită eficienţei lor foarte mari de aproximativ 30% şi puterii lor foarte mari,care pentru cei pulsaţi atinge ordinul megawaţţilor,iar pentru cei în undă continuă zeci şi chiar sute de kilowaţi. Inainte de discutarea laserilor cu gaze moleculare,vor fi prezentate pe scurt unele noţiuni fundamentale de structuri spectrale moleculare.

1. Noţiuni fundamentale de spectroscopie moleculară

Pentru a avea unele noţiuni de bază de spectroscopie moleculară vor fi redate cîteva elemente referitoare la moleculele biatomice,deoarece acestea sînt rezonabil de bine înţelese şi destul de reprezentative.

Moleculele biatomice pot fi excitate într-o varietate de stări electronice,în aceeaşi manieră în care sînt excitaţi atomii stări în care electronii se găsesc pe orbite de energii mai mari în jurul nucleului. Tranziţiile dintre aceste nivele energetice electronice se realizează folosind în multe cazuri fotonii din domeniile vizibil şi ultraviolet ale spectrului posedînd importante cantităţi de energie. Molecula are însă,două grade suplimentare de libertate şi prin urmare structuri ale nivelelor energetice care corespund vibraţiei moleculei în lungul axei sale internucleare şi rotaţiei moleculei cu un tot.Diferenţele între energiile nivelelor energetice de vibraţie corespund,grosier,energiei fotonilor din regiunea infraroşie a spectrului,iar diferenţele dintre energiile nivelelor energetice de rotaţie corespund grosier,energiei fotonilor din regiunea de microunde a spectrului.

Să examinăm,pe scurt,formele cele mai simple ale acestor cazuri.

A. Rotaţia

Nivelele energetice de rotaţie sînt date prin valoarea termenului F(J) exprimat în cm^{-1}. Pentru rotatorul rigid,acesta este dat de expresia:

$$F(J) = \frac{W}{hc} = B.J.(J+1) \qquad (1)$$

unde B reprezintă constanta de rotaţie, iar J numărul cuantic de rotaţie:

$$J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots\ldots$$

Dispunerea nivelelor energetice poate fi urmărită pe figura 1

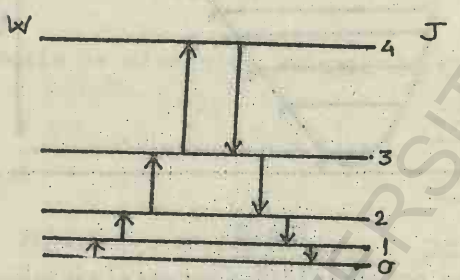


Fig. 1. Structura nivelelor de energie pentru tranziţii de rotaţie

Pentru tranziţiile de rotaţie regula de selecţie este:

$$\Delta J = \pm 1 \qquad (2)$$

Cazul mai complicat al rotatorului nerigid va fi tratat mai departe, în paragraful C.

B. Vibraţia

Dacă vibratorul este descris ca un oscilator armonic simplu, valorile termenilor pot fi scrise sub forma:

$$G(v) = \omega\left[v + \frac{1}{2}\right] \qquad (3)$$

unde v este numărul cuantic de vibraţie şi ia valorile:

$$v = 0,\ 1,\ 2,\ 3\ \ldots\ldots\ldots,$$

iar ω este o constantă de vibraţie.

Vibratorul este mai bine descris prin oscilatorul anarmonic unde energia variază în funcţie de separarea nucleară, după cum rezultă din figura 2.

Valorile termenilor de vibraţie, sînt acum date de relaţia

$$G(v) = \omega_e\left[v + \frac{1}{2}\right] - \omega_e x_e\left[v + \frac{1}{2}\right]^2 + \omega_e y_e\left[v + \frac{1}{2}\right]^3 + \cdots \qquad (4)$$

în care x_e şi y_e sînt constante de anarmonicitate.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

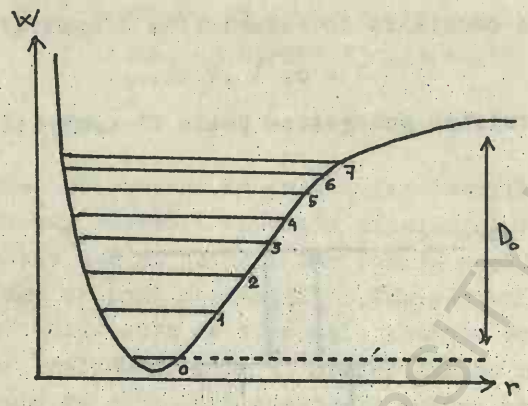


Fig.2

Energia potenţială în funcţie de separarea internucleară pentru molecula biatomică

Pentru oscilatori armonici simpli regula de selecţie a fost $\Delta v = \pm 1$. Pentru oscilatorii anarmonici aceasta poate fi:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \qquad (5)$$

dar cu intensitate descrescîndă. Energia D_o, de pe figura 2, reprezintă energia de disociere.

C. Nivelele de energie şi Spectrele moleculare de vibraţie-rotaţie

In paragrafele precedente s-au prezentat separat spectrele de vibraţie şi de rotaţie.

In realitate din studiul structurii fine, se constată că deşi spectrele de rotaţie pot să apară în formă practic pură, spectrele de vibraţie apar totdeauna însoţite de spectre de rotaţie. Pentru acest motiv, vom considera acum un model, în care vibraţiile şi rotaţiile au loc simultan.

C_1 Nivelele de energie

Dacă am putea neglija interacţia dintre vibraţie şi rotaţie, energia rotatorului vibrator ar fi dată simplu prin suma energiilor de vibraţie pentru oscilatorul anarmonic:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$W_v = hc\omega_e\left[v+\frac{1}{2}\right] - hc\omega_e x_e\left[v+\frac{1}{2}\right]^2 + hc\omega_e y_e\left[v+\frac{1}{2}\right]^3 + \dots \quad (6)$$

sau a termenului corespunzător (4)
şi a termenului energiei de rotaţie al rotatorului nerigid:

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (7)$$

Prin urmare o serie de nivele de rotaţie de tipul celor de la rotaţia pură,

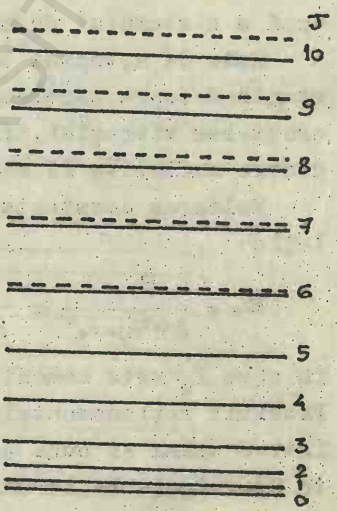


Fig.3.
Nivelele de energie ale rotatorului nerigid

Liniile pline reprezintă nivelele de rotaţie pentru rotatorul nerigid

Liniile punctate corespund nivelelor rotatorului rigid.

Sub nivelul 6 această diferenţă nu mai apare

vor apărea pentru fiecare din nivelele de vibraţie sub forma din figura 3.

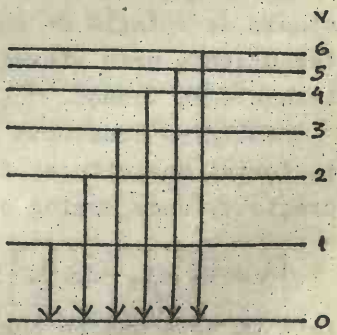


Fig.4.

Nivele de vibraţie, pentru oscilatorul anarmonic.

Totuşi, la o tratare mai riguroasă trebuie ţinut seamă de faptul că în timpul vibraţiilor distanţele internucleare şi corespunzător momentul de inerţie şi constanta de rotaţie B variază.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece perioada de vibraţie este foarte mică în comparaţie cu perioada de rotaţie este plauzibil să se folosească o valoare medie B pentru constanta de rotaţie pe o stare de vibraţie dată, şi anume:

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c \mu}\left[\overline{\frac{1}{r^2}}\right] \qquad (8)$$

unde $\left[\overline{\frac{1}{r^2}}\right]$ reprezintă valoare medie a mărimii $\frac{1}{r^2}$ pe timpul vibraţiei

h-constanta lui Plank; c-viteza luminii în vid iar μ masa redusă a sistemului de nuclee

Este de aşteptat ca Bv să fie întrucîtva mai mic decît constanta Be, care corespunde separării de echilibru r_e, deoarece cu creşterea vibraţiei, din cauza anarmonicităţii, separarea medie dintre nuclei va fi mai mare.

Valoarea constantei de rotaţie de echilibru este dată de relaţia:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2} = \frac{h}{8\pi^2 I_e} = \frac{27{,}58 \cdot 10^{-40}}{I_e} \qquad (9)$$

în care I_e este momentul de inerţie al moleculei.
Potrivit raţionamentelor şi calculelor din mecanica cuantică, într-o primă şi bună aproximaţie [1] se obţine pentru constanta de rotaţie Bv, în starea de vibraţie v

$$B_v = B_e - \alpha_e\left[v + \frac{1}{2}\right] + \cdots \qquad (10)$$

Aici α_e este o constantă care este mică în comparaţie cu constanta de rotaţie de echilibru Be, deoarece variaţia distanţei internucleare prin vibraţie este mică în comparaţie cu distanţa internucleară însăşi.

Similar, o constantă de rotaţie medie D_v, reprezentînd influenţa forţei centrifuge, trebuie să fie folosită pentru starea de vibraţie v, unde, analog constantei Bv, se obţine

$$D_v = D_e + \beta_e\left[v + \frac{1}{2}\right] + \cdots \qquad (11)$$

Aici β_e este mic în comparaţie cu

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \qquad (12)$$

care se referă la stările complet lipsite de vibraţie.

Se obţine, în mod corespunzător, pentru termenii de rotaţie, pe un nivel de vibraţie dat

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \cdots \qquad (13)$$

unde termenul al doilea cu Dv, este foarte mic în comparaţie cu primul termen şi poate fi neglijat.

Luînd în consideraţie interacţia vibraţiei cu rotaţia, în modul prezentat mai sus, obţinem pentru valorile termenilor rotatorului vibrator:

$$T = G(v) + F_v(J) = \omega_e\left[v+\frac{1}{2}\right] - \omega_e x_e\left[v+\frac{1}{2}\right]^2 + \cdots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \cdots \qquad (14)$$

Diagrama corespunzătoare a nivelelor de energie este reprezentată în figura 5.

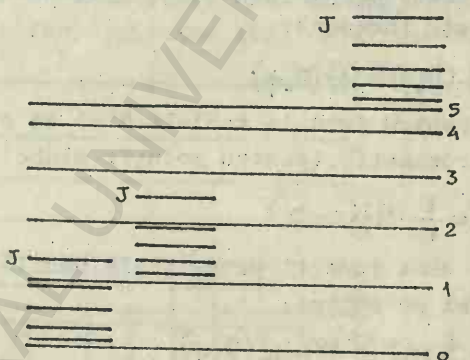


Diagrama nivelelor de energie pentru rotatorul vibrator.

Fig. 5

Pentru cea mai coborîtă stare de vibraţie (v=o) în relaţia (14) trebuie să se folosească constanta Bo.

Potrivit relaţiei (1o) Bo este întru cîtva mai mică decît constanta Be, care corespunde stării nerealizabile, de complectă lipsă de vibraţie.

Trebuie reţinut că constanta de rotaţie B obţinută din spectrul de rotaţie pură (din infraroşu sau efecte Raman), este, bineînţeles Bo.

Corespunzător, valoarea distanţei r dintre nuclee, nu este distanţa de echilibru r_e dintre nuclee,

..., corespunzătoare minimului curbei de potenţial, ci r_o, o valoare medie pentru cea mai coborîtă stare de vibraţie; r_o este întrucîtva numai foarte puţin mai mare decît r_e.

C_2. Funcţiile proprii

Funcţiile proprii ψ ale rotatorului vibrator sînt, firească, funcţii de distanţa internucleară r şi unghiurile θ şi φ.

Ca şi în cazul atomului de hidrogen, se poate obţine separarea variabilelor, punînd

$$\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \qquad (15)$$

Ecuaţiile pentru Θ şi φ sînt asemănătoare cu cele stabilite pentru atomul de hidrogen, şi prin urmare ca pentru rotatorul rigid $\Psi_r = N_r P_J^{|M|}(\cos\theta) \cdot e^{M\varphi}$ unde φ este unghiul azimutal, θ unghiul făcut de linia ce trece prin nuclee cu axa Z, M al doilea număr cuantic (corespunzînd momentului unghiular total) care ia valorile

$$M = J, (J-1), (J-2), \ldots, -J \qquad (16)$$

şi care reprezintă în unităţi $\frac{h}{2\pi}$ componenta momentului unghiular J în direcţia axei z; $P_J^{|M|}(\cos\theta)$ este o funcţie de unghiul θ, numită funcţie Legendre asociată, iar Nr o constantă de normalizare.

Aceasta înseamnă:

$$\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = \Psi_r(\theta, \varphi) \qquad (17)$$

Ecuaţia pentru funcţia radială R(r) se poate arăta că are, într-o primă aproximaţie, (pentru rotaţii slabe) soluţia

$$R(r) = \frac{1}{r} \cdot \Psi_v(r - r_e) \qquad (18)$$

unde Ψ_v sînt funcţii proprii ale oscilatorului neliniar.

Astfel se obţine:

$$\Psi = \frac{1}{r} \cdot \Psi_v(r - r_e) \cdot \Psi_r(\theta, \varphi) \qquad (19)$$

Prin urmare funcţiile proprii ale sistemului vibrator-rotor sînt produse ale funcţiilor proprii ale vibratorului şi rotatorului.

C_3 Spectrul infraroşu de vibraţie-rotaţie

Deoarece funcţiile proprii ale vibratirului rotator sînt esenţialmente produse ale funcţiilor proprii de vibraţie şi de rotaţie, se vede imediat că aceleaşi reguli de selecţie se păstrează ca şi pentru aceste sisteme individuale, adică v poate varia cu orice, valoare întreagă, iar numărul cuantic de rotaţie J nu paate varia decît cu o unitate $J' = J'' \pm 1$ sau $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$

Bineînţeles, $\Delta v = 0$ este deasemenea permisă; aceasta nu dă însă un spectru de vibraţie-rotaţie, ci un spectru de rotaţie pură.

Dacă acum considerăm o tranziţie particulară de vibraţie între stările v' şi v", putem scrie după ecuaţia (14), pentru numerele de undă ale liniilor rezultate (făcînd abstracţie de constanta de rotaţie Dv):

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B'_v J'(J'+1) - B''_v J''(J''+1) \qquad (20)$$

unde $\tilde{\nu}_0 = G(v') - G(v'')$ reprezintă frecvenţa tranziţiei de vibraţie pură, fără a ţine seama de rotaţie $(J' = J'' = 0)$ Cu $\Delta J = +1$ şi respectiv $\Delta J = -1$ obţinem din ecuaţia (20)

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B'_v + \left[3B'_v - B''_v\right] J + \left[B'_v - B''_v\right] J^2 \qquad J = 0, 1, \ldots \qquad (21)$$

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - \left[B'_v + B''_v\right] J + \left[B'_v - B''_v\right] J^2 \qquad J = 1, 2, \ldots \qquad (22)$$

Aici, ca de obicei J" se înlocuieşte prin J.

Deoarece J poate lua o întreagă serie de valori, aceste două formule reprezintă două serii de linii, care sînt denumite ramuri R şi P respectiv. Tranziţiile corespunzătoare sînt cele înscrise în următoarea diagramă (6):

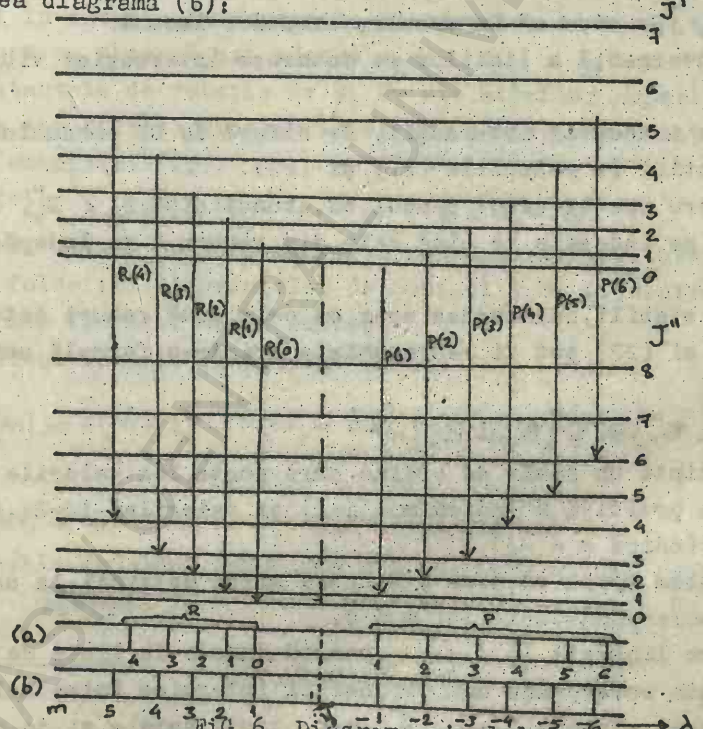


Fig.6. Diagrama nivelelor de energie, care explică structura fină a bandelor de Rotaţie-vibraţie

a) cu interacţie între rotaţie şi vibraţie.

b) fără această interacţie

Deoarece cea mai mică valoare a lui J, pe stările superioare şi inferioare este zero, este clar din schemă că cea mai mică valoare a lui $J''(=J)$ în ramura R este zero, pe cînd în ramura P este 1.

Se constată astfel o concordanţă deplină cu formula empirică a structurii fine a bandelor din infraroşu.

Dacă neglijăm pentru un moment, interacţia între rotaţie şi vibraţie, avem :

$B'_v = B''_v = B$, iar formulele (21) şi (22) se simplifică astfel

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B + 2BJ \quad ; \quad \tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - 2BJ \qquad (23)$$

adică, avem două serii de linii echidistante, una $\tilde{\nu}_R$, mergînd de la ν_0 spre lungimi de undă mai mici şi alta $\tilde{\nu}_P$, mergînd spre lungimi de undă mai mari.

Cu restricţiile de mai sus pentru valorile lui J, nu există nici o linie la ν_0 ; Se zice că în spectru există o lacună.

Slaba convergenţă a liniilor se datoresc interacţiei vibraţie-rotaţie.

Ca urmare a acestei interacţii, B'_v diferă de B''_v conducînd la termeni pătratici în relaţiile (21) şi (22).

Acest lucru are ca efect faptul că, atunci cînd $B'_v < B''_v$, liniile din ramura R se îndeseso pe cînd cele din ramura P se îndepărtează (se răresc)

Se poate stabili, deasemenea uşor, că cele două ramuri date de relaţiile (21) şi (22) pot fi reprezentate printr-o formulă unică şi anume:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \left[B'_v + B''_v\right]m + \left[B'_v - B''_v\right]m^2 \qquad (24)$$

unde m reprezintă un număr de ordine care poate lua valorile 1,2,.. pentru ramura pozitivă R (adică $m = j+1$) şi valorile -1,-2,.... pentru ramura P (adică $m = -j$).

Astfel, putem spune că avem o singură serie de linii, la care lipseşte linia corespunzătoare lui $m = o$.

Linia care lipseşte la $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0$ poartă numele de linie de nul (lacună) Aceasta corespunde unei tranziţii interzise între cele două stări lipsite de rotaţie $J = o$. $\tilde{\nu}_0$ mai poartă numele şi de originea bandei.

Formula (24) are exact aceeaşi formă ca şi formula empirică:

$$\tilde{\nu} = c + dm + em^2 \qquad (25)$$

în care c , d , e sînt constante iar m un număr de ordine al liniilor.

Aceasta înseamnă că molecula într-adevăr se comportă ca un rotator-vibrator şi că spectrele din I.R. apropiat sînt spectre de rotaţie-vibraţie.

Vom zice pe mai departe că o bandă reprezintă toate tranziţiile de rotaţie posibile, pentru o tranziţie particulară de vibraţie.

Deoarece α_e din relaţia (1o) este mică, diferenţa dintre B_v' şi B_v'' este, în general, mică, iar formulele (23) dau o bună reprezentare a spectrului observat, în particular în apropierea lacunei.

Separarea liniilor succesive din apropierea lacunei este caracterizată, prin urmare, prin mărimea $2B$, aproximativ.

După cum rezultă din ecuaţia (1o), cu cît mai mare este diferenţa $\Delta\nu$, cu atît este mai mare şi diferenţa între B_v' şi B_v''.

La valori suficient de mari pentru j, apare o inversiune a ramurii R, corespunzătoare vertexului parabolei reprezentată prin relaţia (24). Această întoarcere sau formare de cap de bandă se va discuta mai în detaliu la spectrele electronice de bandă, deoarece acest lucru se observă mai adesea aici.

Constantele de rotaţie B_v' şi B_v'' ale stărilor superioare şi inferioare pot fi determinate direct din compararea relaţiei (24) cu formula empirică (25).

Astfel: $a = B_v' + B_v''$ şi $c = B_v' - B_v''$

O altă metodă de determinare a constantelor de rotaţie este aceea a folosirii diferenţelor de ordinul I şi II dintre numerele de undă ale liniilor ce se succed.

In acest fel, din (24) rezultă:

$$\Delta\tilde{\nu}[m] = \tilde{\nu}[m+1] - \tilde{\nu}[m] = 2B_v' + 2[B_v' - B_v'']m \qquad (25)$$

şi

$$\Delta^2\tilde{\nu}(m) = \Delta\tilde{\nu}[m+1] - \Delta\tilde{\nu}(m] = 2[B_v' - B_v''] \qquad (26)$$

Din valorile constante, absolute din ec. (26) şi din reprezentarea grafică $\Delta\tilde{\nu}[m] = f[m]$ din ecuaţia (25) se obţin B_v' şi B_v''.

C4. Spectrul Raman

Ca şi-n cazul spectrului infraroşu, regulile de selecţie pentru spectrul Raman, la rotatorul-vibrator, sînt cele ale oscilatorului anarmonic şi ale rotatorului.

Regula de selecţie pentru primul este aceeaşi ca pentru spectrul infraroşu (cu intensitatea predominantă la $\Delta v = \pm 1$)în timp ce pentru al doilea $\Delta J = 0, \pm 2$

In mod corespunzător, pentru o tranziţie de vibraţie dată, adică pentru o <u>bandă de vibraţie</u> Raman dată, există trei Ramuri.

Formulele lor se obţin uşor din:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B'_v \cdot J' \cdot (J'+1) - B''_v \cdot J'' \cdot (J''+1)$$

substituind $J' = J'' + 2$ (ramura S) (27)

$J' = J'' - 2$ (ramura O) (28)

$J' = J''$ (ramura Q) (29)

Se găseşte

$$\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_0 + 6B'_v + \left[5B'_v - B''_v\right] J + \left[B'_v - B''_v\right] J^2 \qquad (30)$$

cu $J = 0, 1, 2 \ldots\ldots$

$$\tilde{\nu}_O = \tilde{\nu}_0 + 2B'_v - \left[3B'_v + B''_v\right] J + \left[B'_v - B''_v\right] J^2 \qquad J = 2, 3, \ldots \qquad (31)$$

$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_0 + \left[B'_v - B''_v\right] J + \left[B'_v - B''_v\right] J^2 \qquad J = 0, 1, 2. \qquad (32)$$

Pentru tranziţia de vibraţie $1 \leftarrow 0$ ——— singura, se pare, observată pînă acum în efectul Raman- diferenţa între B'_v şi B''_v este foarte mică. In consecinţă toate liniile ramurii Q sînt foarte strîns apropiate una de alta şi de regulă nu sînt observate.

Aceasta conduce la o "linie" intensă la $\tilde{\nu}_0 \left[= \Delta G_{\frac{1}{2}}\right]$ probabil într-o oarecare măsură difuză în partea lungimilor de undă mai mici, în concordanţă cu observaţiile.

Ramurile S şi O sînt mult mai slabe, deoarece liniile lor nu sînt suprapuse. Ele formează o serie oarecum asemănătoare ramurilor R şi P ale bandelor din infraroşu, cu excepţia faptului că separarea liniilor este de două ori mai mare.

Se pare că pînă acum aceste ramuri au fost observate numai pentru moleculele de hidrogen (H_2) şi acid clorhidric (HCl.) Molecula de hidrogen este singura pentru care ramura Q a fost rezolvată în linii individuale. In toate celelalte cazuri ale moleculelor biatomice, liniile Raman de mare deplasare, reprezintă ramuri Q nerezolvate ale bandelor de vibraţie-rotaţie.

C5 . <u>Studiul intensităţii spectrelor de rotaţie-vibraţie. Distribuţia termică a stărilor cuantice</u>.

După cum se ştie intensitatea unei linii spectrale depinde nu numai de probabilitatea de tranziţie şi frecvenţă, ci deasemenea de

numărul doleculelor în starea inițială.

Astfel, pentru prevederea teoretică a intensităților, pe lîngă cunoașterea probabilităților de tranziție se impune cunoașterea numărului de molecule în diferitele stări inițiale.

Deoarece aproape toate spectrele Raman și infraroșii sînt observate în condițiile echilibrului termic, trebuie să considerăm numai distribuția moleculelor pe diferite stări cuantice la echilibru termodinamic.

Această distribuție este de importanță, deasemenea, pentru înțelegerea proprietăților termodinamice ale gazelor biatomice.

Vibrația

Potrivit legii de distribuție Maxwell-Boltzmann numărul de molecule dN_W care au energie de vibrație între W și W + dW este proporțional cu $e^{-\frac{W}{kT}} \cdot dW$, unde k este constanta gazelor pe moleculă, adică constanta lui Boltzmann iar T este temperatura absolută.

Funcția $e^{-\frac{W}{kT}} = e^{-\frac{W}{0{,}6052T}}$

de energie W exprimată în cm^{-1}, se reprezintă grafic la temperatura camerei ($T = 300^{\circ}K$), ca în figura 7.

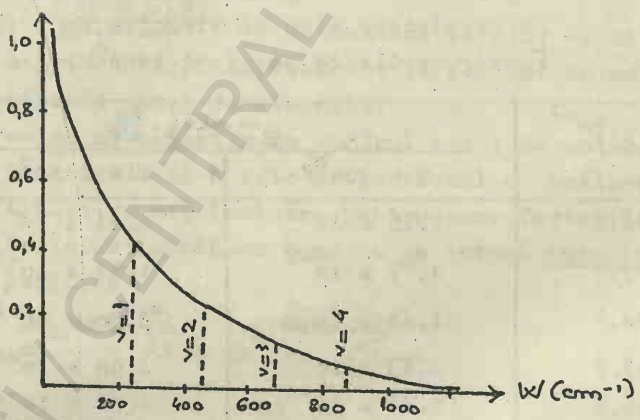


Fig.7. Factorul Boltzmann și distribuția termică a nivelelor de vibrație, pentru molecula de iod (I_2) la temperatura camerei (T = 300).

Clasic, nu există restricții pentru energia de vibrație W și prin urmare, potrivit graficului prezentat, cea mai mare parte a moleculelor vibrează, chiar și pentru energii mici de vibrație.

Potrivit teoriei cuantice moleculele pot avea numai valori discrete pentru energia de vibrație.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Numărul de molecule în fiecare din stările de vibraţie va fi şi aici proporţional cu factorul Boltzmann, în care, la numărătorul exponentului apar energiile cuantificate

$$\left(e^{-\frac{w}{kT}} = e^{-\frac{G_e(v).hc}{kT}} = e^{-\frac{G_o(v)}{0,6852T}} \right)$$

Punctul de energie de vibraţie zero poate fi lăsat la o parte, deoarece el introduce un termen constant, în calcularea energiei tuturor stărilor de vibraţie.

Ordonatele corespunzând valorilor discrete ale energiei de vibraţie pentru cazul moleculei de iod (I_2) se indică prin linii punctate în figura 7.

Se vede imediat că numărul moleculelor excitate pe nivele superioare scade foarte rapid. Scăderea este încă mai accentuată la molecule ca H_2, N_2, O_2 şi altele, care dau cuante de vibraţie mai mari.

Raportul numărului de molecule de pe nivelele 2 şi o, pentru cîteva molecule, la temperatura de 3oo°K şi looo°K se poate urmări pe tabelul I

TABELUL I.

Raportul numărului de molecule de pe nivelele 2 şi o de vibraţie, la temperaturile de 3oo°K şi looo°K.

Gazul	$G_{1/2}(cm^{-1})$	$e^{-\Delta G_{\frac{1}{2}} \cdot \frac{hc}{kT}}$	
		T = 3oo°K	T = looo°K
H_2	416o,2	$2,16 \times 1o^{-9}$	$2,51 \times 1o^{-3}$
HCl	2885,9	$9,77 \times 1o^{-7}$	$1,57 \times 1o^{-2}$
N_2	233o,7	$1,4o \times 1o^{-5}$	$3,5o \times 1o^{-2}$
CO	2143,2	$2,43 \times 1o^{-5}$	$4,58 \times 1o^{-2}$
O_2	1556,4	$5,74 \times 1o^{-4}$	$1,o7 \times 1o^{-1}$
S_2	721,6	$3,14 \times 1o^{-2}$	$3,54 \times 1o^{-1}$
Cl_2	556,9	$6,92 \times 1o^{-2}$	$4,49 \times 1o^{-1}$
I_2	213,2	$3,6o \times 1o^{-1}$	$7,36 \times 1o^{-1}$

Se observă că această fracţie este foarte mică pentru unele gaze ca H_2, HCl, N_2 şi CO, chiar la 1ooo°K.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

In mod corespunzător, practic toate tranzițiile observate la absorbția în infraroșu și Raman corespund stărilor inițiale cu v = o. Acest lucru explică și absența practică a liniilor de vibrație anti-Stokes din spectrul Raman al gazelor biatomice.

Este de reamintit faptul că, potrivit teoriei clasice, acestea ar fi trebuit să aibă, practic, aceeași intensitate ca și liniile Stokes.

O diferență izbitoare, similară, între rezultatele teoriei clasice și cuantice, apare la evaluarea părții de vibrație a energiei termice a gazului biatomic.

Clasic toate moleculele trebuie să aibă o cantitate de energie de vibrație prin care să contribuie la energia termică a gazului (partea de contribuție este cea reprezentată de aria cuprinsă sub curba din figura 7.)

Tabelul I arată clar că cele mai multe molecule cu nivele superioare de vibrație au o contribiție practic neglijabilă la încălzirea gazului la temperatura camerei.

Numai la unele molecule grele, ca Cl_2 și I_2 o apreciabilă fracțiune din molecule se găsește pe prima stare de vibrație la temperatura camerei și-n acest caz se poate vorbi de o contribuție importantă la încălzirea gazului.

Factorul $e^{-\frac{G_o(v).hc}{kT}}$ dă numărul relativ al moleculelor în diferitele stări de vibrație, raportat la numărul de molecule, aflate pe cel mai coborît nivel de vibrație.

Dacă vrem să ne raportăm la numărul total de molecule N, atunci trebuie să considerăm că N este proporțional cu același factor de proporționalitate ca mai înainte, pentru suma factorilor Boltzmann pe toate stările, obținîndu-se ceea ce se chemă <u>funcție sumă</u> sau funcție de partiție.

$$Q_v = 1 + e^{-\frac{G_o(1).hc}{kT}} + e^{-\frac{G_o(2).hc}{kT}} + \dots \qquad (33)$$

Prin urmare, numărul de molecule în starea v este dat de relația:

$$N_v = \frac{N}{Q_v} \cdot e^{-\frac{G_o(v).hc}{kT}} \qquad (34)$$

Termenii succesivi din funcția sumă descresc foarte rapid.

Dacă al doilea termen este mic în comparație cu 1, atunci pentru cele mai multe scopuri

$$N_v = N.e^{-\frac{G_o(v).hc}{kT}} \qquad (35)$$

BCU STIINTA UNIVERSITY LIBRARY

Rotaţia

Distribuţia termică a nivelelor de rotaţie (spre deosebire de cea a nivelelor de vibraţie) nu este simplu dată de factorul Boltzmann $e^{-\frac{W}{kT}}$.

Trebuie să considerăm, potrivit deducţiilor teoriei cuantice că fiecare stare a unui sistem atomic cu momentul unghiular total j constă din 2 j + 1 nivele, care coincid în absenţa unui cîmp extern; adică starea prezintă o degenerare de ordinul (2 j +1). Frecvenţa de apariţie sau ceea ce este acelaşi lucru greutatea statistică este prin urmare de (2j+1) ori decît a unei stări cu j = o.

Numărul de molecule N_j pe nivelul de rotaţie j, corespunzînd stării de vibraţie celei mai coborîte, la temperatura T, este, astfel, proporţional cu

$$(2J+1).e^{-\frac{F(J).hc}{kT}} \qquad (35)$$

Pentru cele mai multe cazuri practice ($\Lambda=0$, pentru rotatorul rigid)

$$N_J \simeq (2J+1).e^{-\frac{BJ(J+1).hc}{kT}} \qquad (36)$$

Pentru constanta de rotaţie B = 10,44 cm^{-1} a acidului clorhidric (H Cl) la T = 300°K, această funcţie are aspectul din figura 8. Liniile punctate corespund nivelelor de rotaţie.

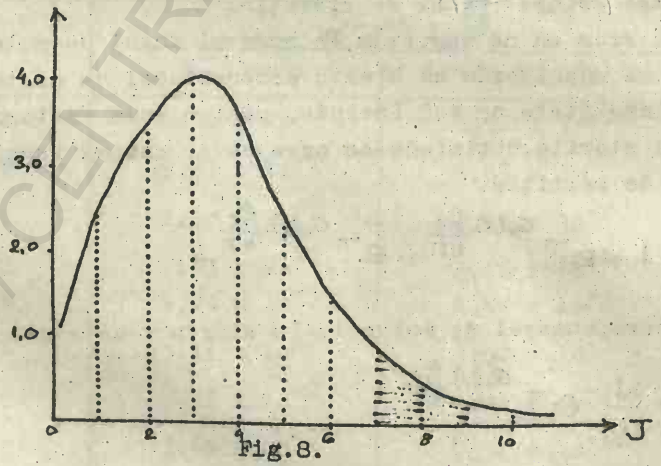


Fig.8.

Deşi factorul 2J+1 creşte liniar cu j, numărul de molecule pe diferite nivele de rotaţie nu descreşte de la început cu numărul cuantic de rotaţie J , ci întîi trece printr-un maxim .

Se vede uşor că acest maxim se găseşte la

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} = 0{,}5896\sqrt{\frac{T}{B}} - \frac{1}{2} \qquad (37)$$

adică la o valoare J care creşte cu descreşterea lui B şi creşterea lui T.

De subliniat că numărul de molecule pe cel mai coborît nivel de rotaţie J = o, nu este zero.

La fel ca şi la vibraţie, numărul real de molecule pe stări de rotaţie se obţine înmulţind prin N şi împărţind prin funcţia sumă de rotaţie.

$$Q_r = 1 + 3e^{-\frac{2Bhc}{kT}} + 5e^{-\frac{6Bhc}{kT}} + \cdots \qquad (38)$$

adică

$$N_J = \frac{N}{Q_r}\left[2J+1\right].e^{-BJ(J+1)\frac{hc}{kT}} \qquad (39)$$

Pentru valori suficient de mari ale lui T şi suficient de mici pentru B, suma (38) se poate înlocui printr-o integrală şi anume:

$$Q_r = \int_o^\infty (2J+1).e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}}.dJ = \frac{kT}{hcB} \qquad (40)$$

astfel încît, avem:

$$N_J = N.\frac{hcB}{kT}\left[2J+1\right]e^{-\frac{BJ(J+1)hc}{kT}} \qquad (41)$$

In cazul acidului clorhidric (HCl), $\frac{kT}{hcB} = 19{,}98$ (de pe figura 8) în timp ce valoarea exactă a funcţiei sumă este 2o,39.

Dacă ordonatele din desen sînt împărţite prin acest număr, acestea dau direct fracţiunea de molecule, pe o stare particulară de rotaţie.

Diferenţa dintre valorile aproximată şi exactă ale funcţiei sumă, descreşte rapid pentru valori mari ale lui T şi valori mici ale lui B.

Pentru nivele de vibraţie mai ridicate avem

$$N_J \simeq (2J+1).e^{-\frac{(G+F)hc}{kT}} \qquad (42)$$

în locul relaţiei (35)

Totuşi factorul $e^{-\frac{Ghc}{kT}}$ poate fi evaluat/separat.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Distribuţie pe nivelele de rotaţie este aceeaşi, dar populareа absolută a tuturor nivelelor este considerabil mai mică decît pentru cel mai coborît nivel de vibraţie, corespunzînd factorului $e^{-\frac{Gh_c}{kT}}$.

Variaţia de intensitate a liniilor într-o bandă de rotaţie-vibraţie în funcţie de j este esenţialmente dată de distribuţia termică a nivelelor de rotaţie.

Adică, într-o primă aproximaţie, intensitatea este proporţională cu expresia (39)

In această aproximaţie se presupune că probabilitatea de tranziţie este aceeaşi pentru toate liniile bandei. Intr-adevăr există o slabă dependenţă de J iar ΔJ care, în cazul cînd $\Lambda = 0$ (adică atunci cînd ramurile P şi R apar) poate fi luată în consideraţie folosind în (39) $J' + J'' + 1$, în locul expresiei $2J + 1$. Cu alte cuvinte intensitatea depinde de valoarea medie a numărului $2J + 1$ pentru stările superioară şi inferioară.

Mai departe este de notat că valoarea lui J pentru starea iniţială poate fi folosită în termenul exponenţial, adică în absorbţie J'', în emisie J'.

Introducînd dependenţa de frecvenţă, potrivit cu regulile de selecţie pentru titirezul simetric

pentru $\Lambda = 0$ $\quad \Delta J = \pm 1$

pentru $\Lambda \neq 0$ $\quad \Delta J = 0, \pm 1$

şi valorile constantelor de rotaţie pentru acelaşi model

$$\left[F(J) = BJ(J+1) - (A-B)\Lambda^2 \quad \text{unde} \quad A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} \qquad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B} \right]$$

se obţine, pentru intensităţile liniilor de rotaţie sau bandele de rotaţie-vibraţie, în absorbţie:

$$I_{abs} = \frac{C_{abs.}\nu}{Q_r}\left[J' + J'' + 1\right] e^{-B''J''(J''+1)\frac{hc}{kT}} \tag{43}$$

$$I_{em} = \frac{C_{em.}\nu^4}{Q_r}\left[J' + J'' + 1\right] e^{-B'J'(J'+1)\frac{hc}{kT}} \tag{44}$$

Aici $C_{abs.}$ şi $C_{em.}$ sînt constante care depind de schimbarea momentului de dipol şi de numărul total de molecule pe starea ini-

ţială de vibraţie.

Pentru o bandă dată de vibraţie-rotaţie la o temperatură dată factorii $C_{abs}\frac{\nu}{Q_r}$ şi $C_{abs}\frac{\nu^4}{Q_r}$ din relaţiile (43) şi (44) sînt aproape constanţi..

Deaceea distribuţia de intensitate este foarte asemănătoare cu distribuţia nivelelor de rotaţie din reprezentarea dată, apărînd un maxim de intensitate în fiecare ramură la aproximativ aceeaşi valoare a lui j.

Pentru ilustrare, în fig.9 se reprezintă distribuţia teoretică a intensităţii pentru o bandă de rotaţie-vibraţie a HCl în absorbţie la 100^oK, 300^oK şi 1000^oK.

Abscisele dau poziţiile liniilor, presupunînd că $B' = B''$.

Ordonatele sînt proporţionale cu intensităţile, cu acelaşi factor de proporţionalitate.

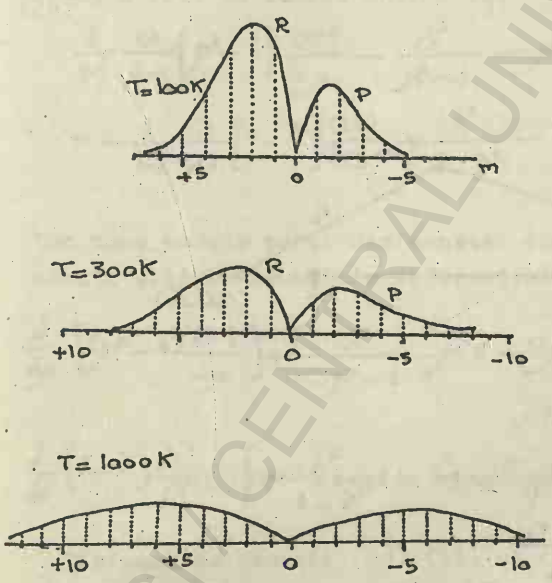


Fig.9.

Din această figură rezultă că cu creşterea temperaturii benzile se întind, iar maximele de intensitate ale celor două ramuri se deplasează în afară, şi tind să se aplatizeze la aceleaşi valori.

Descreşterea înălţimii maximelor cu creşterea temperaturii (pentru un număr dat de molecule absorbante) se datoreşte creşterii valorii funcţiei sumă din relaţia (43).

Evident, intensitatea totală a bandei rămîne constantă atîta

timp cît temperatura nu este foarte înaltă, cînd numărul de molecule pe nivele de vibrație joase (v = o) ar fi considerabil redus.

D. Stările electronice ale moleculei biatomice. Cazul moleculei ion de hidrogen (H_2^+)

In teoria stărilor electronice ale moleculelor, în particular ale moleculelor biatomice, molecula ion de hidrogen (H_2^+), joacă un rol de importanță egală cu acela a atomului de hidrogen, în studierea structurii electronice a atomilor complecși.

Se impune prin urmare, prezentarea unei discuții generale asupra stărilor posibile ale acestei molecule și nivelelor sale energetice exacte, înainte de a proceda la descrierea unor molecule biatomice mai complicate.

Ecuația de undă pentru molecula de hidrogen poate fi scrisă astfel:

(45)

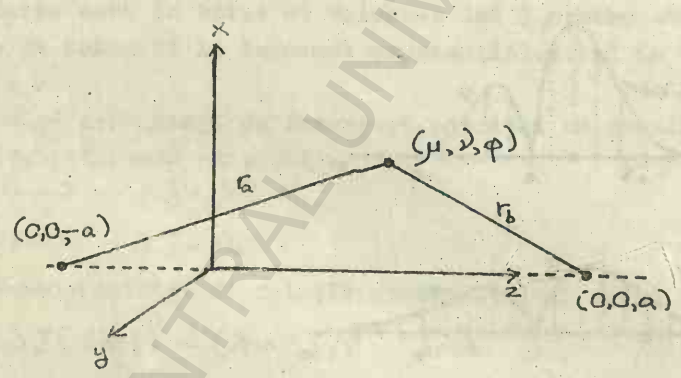


Fig.1o.

Făcînd transformarea în coordonate eliptice (fig.1o)

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{r_{ab}} \qquad \nu = \frac{r_a - r_b}{r_{ab}} \qquad \varphi$$

în noul sistem de coordonate, operatorul Laplacian ∇^2 capătă forma:

$$\nabla^2 = \frac{4}{r_{ab}^2(\mu^2 - \nu^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial\mu}\left[(\mu^2-1)\frac{\partial}{\partial\mu}\right] + \frac{\partial}{\partial\nu}\left[(1-\nu^2)\frac{\partial}{\partial\nu}\right] + \frac{\mu^2-\nu^2}{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\} \quad (46)$$

(Anexa II)

Ecuația (45) în noul sistem de coordonate va fi atunci:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\left[(\mu^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}\right]+\frac{\partial}{\partial\nu}\left[(1-\nu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\nu}\right]+\frac{\mu^2-\nu^2}{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+$$

$$+\left\{-(\mu^2-\nu^2)\varepsilon+2\mu R\right\}\psi=0 \qquad (47)$$

unde $\varepsilon=-\frac{m\cdot r_{ab}^2}{2\hbar^2}\left[W-\frac{e^2}{r_{ab}}\right]$ $R=\frac{me^2}{\hbar^2}r_{ab}=\frac{r_{ab}}{a_0}$ (distanţa internucleară în unităţi de raze Bohr)iar W energia totală a sistemului.

Să încercăm să găsim o soluţie de forma:

$$\psi=M(\mu).N(\nu).\Phi(\varphi) \qquad (48)$$

Deoarece φ intră în ecuaţia 47 numai în termenul $\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$, se vede deodată că această ecuaţie poate fi separată.într-o parte care depinde numai de φ şi o parte care depinde de μ şi ν. Vom desemna primul parametru separabil prin $-\lambda^2$, astfel încît $\Phi(\varphi)$ satisface ecuaţia

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-\lambda^2\varphi \qquad (49)$$

Ecuaţia (47) se reduce astfel la:

$$\frac{1}{M}\cdot\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\mu^2-1\right]\cdot\frac{\partial M}{\partial\mu}-\frac{\lambda^2}{\mu^2-1}-\mu^2\varepsilon+2R\mu=$$

$$=-\frac{1}{N}\cdot\frac{\partial}{\partial\nu}\left[1-\nu^2\right]\frac{\partial N}{\partial\nu}+\frac{\lambda^2}{1-\nu^2}-\nu^2\varepsilon \qquad (50)$$

Vom pune ambele părţi ale acestei ecuaţii egale cu $-\tau$ şi-n felul acesta obţinem ecuaţiile diferenţiale finale pentru M (μ) şi N(ν)

$$\frac{d}{d\mu}\left[(\mu^2-1)\frac{dM}{d\mu}\right]+\left(-\frac{\lambda^2}{\mu^2-1}-\mu^2\varepsilon+2\mu R+\tau\right)M=0 \qquad (51)$$

$$\frac{d}{d\nu}\left[1-\nu^2\right]\frac{dN}{d\nu}+\left[-\frac{\lambda^2}{1-\nu^2}+\nu^2\varepsilon-\tau\right]N=0 \qquad (52)$$

Sistemul de ecuaţii (49),(51) şi (52),va poseda soluţii satisfăcătoare,numai dacă parametrii λ,τ,ε au anumite valori definite.

Rezolvarea sistemului de ecuaţii simultane conduce la rezultate în completă concordenţă cu experienţa [2 - 5]

Soluţia ecuaţiei în φ duce la rezultatul familiar

$$\Phi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\cdot e^{i\lambda\varphi} \qquad (53)$$

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

unde λ ia valori pozitive sau negative, întregi.

Energia depinde de λ prin $|\lambda|$, deoarece numai λ^2 apare în ecuaţiile care determină parametrul de energie ϵ .

Pentru $r_{ab}=0$, ecuaţia de undă este aceeaşi ca aceea pentru H^+e, exceptînd diferenţa în masa nucleară.

Numărul cuantic λ este un număr cuantic „bun" la toate distanţele internucleare, deoarece ecuaţia în φ poate fi totdeauna separată de restul ecuaţiei de undă.

Pentru $r_{ab}=0$, adică, pentru atomul „colectivizat", devine echivalent cu numărul cuantic atomic $\underline{m}$.

In acest caz orbitale moleculară, se caracterizează prin stările atomului rezultat la care molecula se reduce:

2s, 2p, etc.,

plus notările valorilor lui λ ; simbolurile

σ, π, δ ..... corespund valorilor $|\lambda| = 0, 1, 2, \ldots$

Deoarece, pentru atomul colectivizat, m = ℓ, $\ell-1 \ldots -\ell$, orbitalele moleculare posibile sînt:

$1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, 3s\sigma, 3p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, 3d\delta, \ldots$

Stările σ sînt nedegenerate, pe cînd stările π , δ etc., sînt dublu degenerate din cauza echivalenţei celor două valori .

In figura 11 sînt redate energiile electronice ale diferitelor stări dintre cele mai de jos ale moleculei ion de hidrogen (H_2^+).

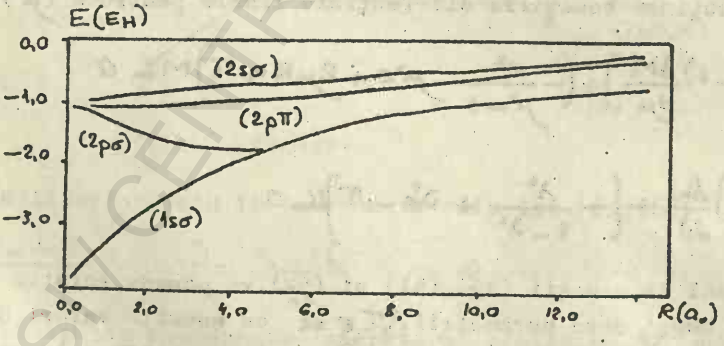


Fig.11 Energiile electronice calculate pentru H_2^+

In figura 12 , este desemnată energia totală pentru stările $1s\sigma$ şi $2p\sigma$ în funcţie de distanţa internucleară

Vom sublinia că $1s\sigma$ corespunde stării stabile $\{\varphi_a(1s) + \varphi_b(1s)\}$ iar starea $2p\sigma$ corespunde stării $\{\varphi_a(1s) - \varphi_b(1s)\}$ instabile a moleculei.

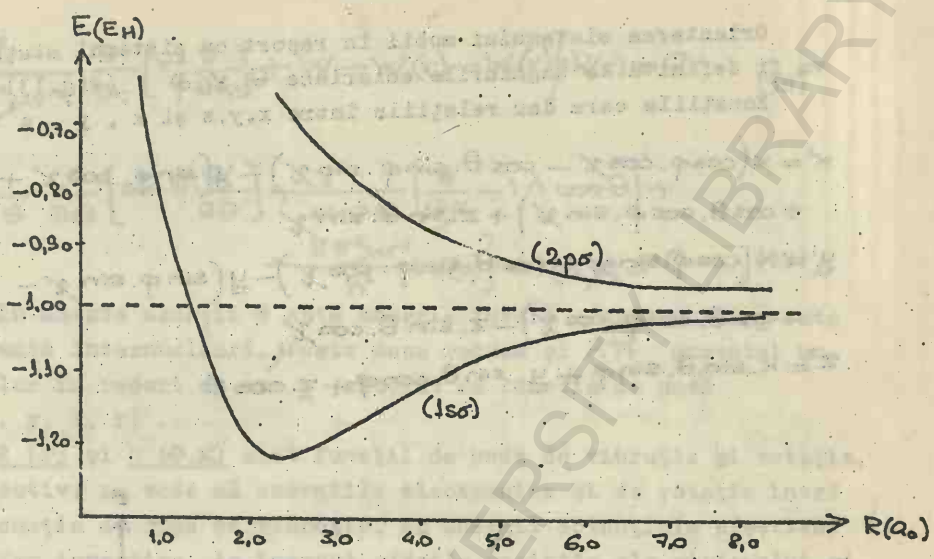


Fig. 12. Energia totală calculată pentru H_2^+

D' Spectrele electronice ale moleculei biatomice cu nuclei mobili.
Principii ale spectroscopiei moleculare.

In cele precedente am discutat nivelele de energie şi funcţiile de undă electronice ale moleculelor în care nucleii, s-a presupus a fi în repaus.

Pentru molecula biatomică nivelele electronice de energie au fost date de soluţia ecuaţiei.

$$\left\{H_e - W_0(r)\right\}\varphi = 0 \qquad (54)$$

unde energia electronică $W_0(r)$ era funcţie de distanţa internucleară r, poziţie stabilă a nucleilor fiind cea care face $W_0(r)$ minimă.

In cele ce urmează vom ridica restricţia ca nucleii să rămînă în poziţia fixă, şi vom considera ca posibile funcţiile de undă şi nivelele de energie pentru moleculele reale în care nucleii se pot deplasa unul faţă de altul sau faţă de un sistem de axe fixat în spaţiu.

D_1 Cazul moleculelor biatomice cînd se neglijează spinul.

Fie x', y', z' axele unui sistem rectangular de coordonate, fixat în spaţiu, şi x, y, şi z ale unui sistem similar, mobil, cu aceeaşi origine.

Orientarea sistemului mobil în raport cu sistemul staţionar va fi definită de unghiurile euleriene θ, χ, φ (Fig.13)

Ecuaţiile care dau relaţiile între x,y,z şi x', y', z' sînt:

$$x' = x(\cos\varphi.\cos\chi - \cos\theta.\sin\varphi.\sin\chi) - y(\sin\varphi.\cos\chi + \\ + \cos\theta.\cos\varphi.\sin\chi) + z.\sin\theta.\sin\chi$$

$$y' = x[\cos\varphi.\sin\chi + \cos\theta.\sin\varphi.\cos\chi) - y(\sin\varphi.\sin\chi - \\ - \cos\theta.\cos\varphi.\cos\chi) - z.\sin\theta.\cos\chi \qquad (55)$$

$$z' = x.\sin\theta.\sin\varphi + y.\sin\theta.\cos\varphi + z.\cos\theta$$

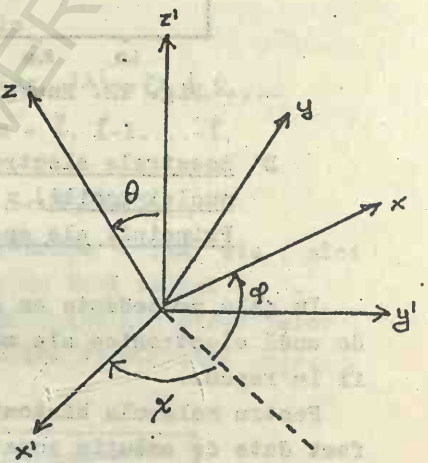


Fig. 13.

Sistemul de coordonate de rotaţie.

Să abordăm conceptul de moleculă posedînd,nivele energetice electronice,de vibraţie şi de rotaţie.

Ecuaţia de undă completă pentru molecula biatomică poate fi separată în părţi referitoare la mişcarea electronilor,de vibraţie şi de rotaţie,termenii care se neglijează în scopul ca această separare să fie posibilă,fiind în general foarte mici [6,7,8] .

Rezultatele acestor investigări arată că,dacă funcţia de undă completă Ψ se scrie ca

$$\Psi = F(x,y,z,r).R(r).U(\theta,\chi) \qquad (56)$$

atunci funcţiile de undă componente satisfac ecuaţiile:

$$[H_0(x,y,z,r) - W_0(r)]F(x,y,z,r) = 0 \qquad (57)$$

$$\left\{\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\cdot\frac{\partial}{\partial r}\right]+W-W_0(r)-W(r)\right\}R(r)=0 \qquad (58)$$

$$\left\{\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\right]+\frac{1}{\sin^2\theta}\left[\frac{\partial}{\partial\chi}-i\lambda\cos\theta\right]^2+\right.$$
$$\left.+\frac{8\pi^2\mu r^2}{\hbar^2}W(r)\right\}U(\theta,\chi)=0 \qquad (59)$$

In aceste ecuaţii W este energia totală a sistemului, r este distanţa internucleară, μ este masa redusă şi $\lambda\hbar$ momentul unghiular în raport cu axa z, asociat cu funcţia de undă F (x, y, z, r).

R (r) şi U (θ,χ) sînt funcţii de undă de vibraţie şi rotaţie, respectiv; se vede că energiile electronice şi de rotaţie intră în ecuaţia de undă de vibraţie, ca energii potenţiale efective.

Vom investiga la început stările posibile ale sistemului şi proprietăţile de simetrie ale acestor stări, înainte de a trata energia nivelelor în detaliu.

Ecuaţia (57) este chiar ecuaţia pentru energia electronică.

Funcţiile de undă electronice F (x,y,z,r) au prin urmare proprietăţi de simetrie diferite după cum nucleii sînt identici sau diferiţi.

Funcţiile de undă de vibraţie R(r) depind numai de distanţa între cei doi nuclei şi prin urmare aparţin reprezentării total simetrice.

Funcţia de undă completă va avea astfel proprietăţile de simetrie ale produsului.

$$F(x,y,z,r)\,U(\theta,\chi). \qquad (60)$$

Pentru discutarea naturii soluţiilor ecuaţiei (59) este mai convenabil să se ia în consideraţie întîi ecuaţia de undă pentru un titirez simetric, adică, un corp rigid, cu simetrie de rotaţie, în raport cu o axă.

Folosind sistemul de coordonate din fig.(13), cu axa de simetrie a corpului rigid în lungul axei z, ecuaţia de undă pentru sistem este:

$$\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\cdot\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right]+\frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial\chi^2}+\left[\frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta}+\frac{A}{C}\right]\frac{\partial\psi^2}{\partial\varphi^2}- \qquad (61)$$
$$-\frac{2\cdot\cos\theta}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial\chi\partial\varphi}+\frac{8\pi^2A}{\hbar^2}W\psi=0$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde C este momentul de inerţie în raport cu axa de simetrie şi A momentul de inerţie în raport cu un ax perpendicular pe axa de simetrie.

Dacă acum punem

$$\psi = \Theta(\theta) . e^{iK\varphi} . e^{iM\chi}$$

se obţine ecuaţia:

$$\frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta . \frac{d\Theta}{d\theta}\right] - \left\{\frac{M^2}{\sin^2\theta} + \left[\frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta} + \frac{A}{C}\right] K^2 - \right.$$

$$\left. - \frac{2.\cos\theta}{\sin^2\theta} KM - \frac{8\pi^2 A}{h^2} W\right\} \Theta = 0 \qquad (62)$$

Pentru cazul special în care K = o, această ecuaţie se reduce la

$$\frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta . \frac{d\Theta}{d\theta}\right] - \left\{\frac{M^2}{\sin^2\theta} - \frac{8\pi^2 A}{h^2} W\right\} \Theta = 0 \qquad (63)$$

care este identică cu ecuaţia ce se foloseşte în spectroscopie în studiul rotatorul rigid.

Energiile nivelelor sînt prin urmare:

$$W_{J,0,M} = \frac{h^2}{8\pi^2 A} J(J+1) \qquad (64)$$

şi funcţiile de undă sînt:

$$\Theta_{J,0,M} = P_J^{|M|}(\cos\theta) \qquad (65)$$

Pentru $K \neq 0$, soluţiile ecuaţiei (62) sînt complexe, şi vom da aici numai acele rezultate, care sînt semnificative.

Energiile nivelelor sînt în acest caz:

$$W_{J,K,M} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{\frac{J(J+1)}{A} + K^2\left[\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right]\right\} \qquad (66)$$

unde $J \geq |K|$, şi soluţiile $\Theta_{J,K,M}$ au proprietatea ca

$$\Theta_{J,K,M}(\pi - \theta) = (-1)^{J-K-M} . \Theta_{J,-K,M}(\theta) \qquad (67)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reîntorcîndu-ne la ecuaţia (59), se vede că dacă se ia:

$$U(\theta,\chi) = \Theta'(\theta).e^{iM\chi}$$

se obţine ecuaţia:

$$\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta.\frac{d\Theta'}{d\theta}\right]-\left\{\frac{M^2}{\sin^2\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta}\cdot\lambda^2-\frac{2.\cos\theta}{\sin^2\theta}M\lambda-\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}E'\right\}\Theta'=0 \qquad (68)$$

Aceasta este identică cu ecuaţia (62), dacă se înlocuieşte în ea K prin λ , A prin μr^2 şi se ia $\frac{1}{\sigma}$ egal cu zero.

. In acest fel:

$$\Theta'(\theta) = \Theta_{J,K,M}(\theta) \qquad (69)$$

D$_{1a}$ Proprietăţile de simetrie ale funcţiilor de undă ([3] , [9])

Dacă toate particulele unui sistem sînt supuse unei inversiuni prin originea coordonatelor, transformarea este echivalentă cu o schimbare dintr-un sistem dextrotors, într-un sistem levotors de coordonate. Operatorul hamiltonian este invariant la o astfel de transformare, astfel încît funcţia de undă complectă fie rămîne neschimbată, fie trebuie să-şi schimbe numai semnul.

Această inversiune la origine este echivalentă cu o rotaţie de 180° în raport cu o axă perpendiculară pe axa z, care poate fi axa y, urmată de o reflexie în planul xz .

Dacă unghiurile transformate sînt notate cu indicele t, atunci:

$$\theta^t=\pi-\theta \qquad \varphi^t=2\pi-\varphi \qquad \chi^t=\pi+\chi \qquad (70)$$

Dacă $\psi^t=\psi$, funcţia de undă se zice că este pozitivă ;

Dacă $\psi^t=-\psi$

funcţia de undă se zice că este negativă (indicele t marchează funcţia de undă transformată).

Rotaţia în raport cu axa y nu poate schimba funcţia de undă electronică deoarece păstrează poziţia relativă a electronilor şi nucleilor neschimbată. Pentru stările Σ apare în felul acesta rezultatul:

$$(\Sigma^+)^t=\Sigma^+ \qquad , \qquad (\Sigma^-)^t=-\Sigma^-$$

Pentru $\lambda\neq 0$, apar stările dublu degenerate Π , Δ , etc.

Pentru aceste stări, funcţiile de undă electronice $F_{\pm}$ vor fi de forma:

$$F_{\pm\lambda} = f_{\pm\lambda} \cdot e^{\pm i\lambda\varphi} \tag{71}$$

unde $f_{\pm\lambda}$ este o funcţie independentă de φ.

Deoarece

$$e^{\pm i\lambda(2\pi-\varphi)} = e^{\mp i\lambda\varphi}$$

conchidem că:

$$F^t_{+\lambda} = F_{-\lambda}, \quad F^t_{-\lambda} = F_{+\lambda}$$

Din (67) rezultă că:

$$\Theta^t_{J,\lambda,M} = (-1)^{J-\lambda-M} \cdot \Theta_{J,-\lambda,-M}$$

Deoarece

$$e^{iM(\pi+\chi)} = (-1)^M e^{iM\chi}$$

pentru valorile transformate ale funcţiei $U(\theta,\chi)$ se obţine rezultatul:

$$U^t_{J,\lambda,M} = (-1)^{J-\lambda} U_{J,-\lambda,-M}.$$

Funcţia de undă complectă se va transforma în acelaşi mod cu produsul funcţie F prin U.

Pentru $\lambda = 0$, se obţin prin urmare, următoarele relaţii:

1. Dacă starea electronică este Σ^+, atunci

$$\psi^+ = (-1)^J \psi$$

astfel încît o stare de rotaţie este pozitivă pentru j par şi negativă pentru j impar.

2. Dacă starea electronică este Σ^{-1}, atunci $\psi^t = (-1)^{J+1}\psi$

astfel încît o stare de rotaţie este negativă pentru J par şi pozitivă pentru J impar.

Cînd $\lambda \neq 0$, putem forma două combinaţii liniare de funcţii astfel încît

$$\psi_1^t = \psi_1 \qquad \psi_2^t = -\psi_2$$

aceste combinaţii sînt:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= U_{J,\lambda,M} \cdot f_{+\lambda} \cdot e^{i\lambda\varphi} + (-1)^{J-\lambda} \cdot U_{J,-\lambda,M} f_{-\lambda} e^{-i\lambda\varphi} \\ \psi_2 &= U_{J,\lambda,M} \cdot f_{+\lambda} \cdot e^{i\lambda\varphi} - (-1)^{J-\lambda} \cdot U_{J,-\lambda,M} f_{-\lambda} e^{-i\lambda\varphi} \end{aligned}\right\} \tag{72}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru $\lambda \neq 0$ apar astfel ambele stări, pozitivă şi negativă pentru fiecare valoeare J.

Caracterul pozitiv sau negativ al funcţiilor de undă este independent de natura nucleelor.

Pentru nuclei identici apar în plus proprietăţile de paritate sau imparitate;

funcţia de undă electronică fie rămîne aceeaşi, fie că-şi schimbă semnul, prin inversiunea la origine.

Deoarece o interschimbare a nucleelor nu afectează Hamiltoniana, funcţia de undă completă trebuie fie să rămînă neschimbată, ori trebuie să-şi schimbe semnul cînd nucleii se interschimbă.

Tipul de funcţii de undă care rămîne neschimbat se numeşte simetrie în raport cu nucleii; acele care-şi schimbă semnul se numesc antisimetrice.

Interschimbarea nucleilor este echivalentă cu o inversiune a tuturor particulelor prin origine, urmată numai de o inversiune a electronilor.

La prima operaţie funcţiile de undă se transformă potrivit caracterului lor pozitiv sau negativ; la a doua operaţie ele se transformă potrivit proprietăţilor de paritate şi imparitate(g şi u) ale funcţiei de undă electronice.

Se stabilesc prin urmare următoarele relaţii:

1. Pentru moleculele în stările g, termenii pozitivi sînt simetrici în report cu nucleii, iar termenii negativi sînt antisimetrici în raport cu nucleii.

2. Pentru moleculele în stările u , termenii pozitivi sînt antisimetrici în raport cu nucleii, iar termenii negativi sînt simetrici în raport cu nucleii.

In tabelele (I) şi (II) se redau proprietăţile de simetrie ale diferitelor stări permise pentru moleculele biatomice, unde proprietăţile de pozitivitate şi negativitate sînt desemnate cu semnele + şi -, iar proprietăţile de simetrice- antisimetrice prin s şi a .

D1b. Regulile de selecţie pentru tranziţiile optice în moleculele biatomice.

Din teoria perturbaţiei, referitoare la spectrele atomice, o tranziţie între două stări ψ_1 şi ψ_2 , rezultînd dintr-o emisie sau absorbţie de radiaţie, este posibilă numai dacă este diferită

de zero $\int \psi_1^* x' \psi_2 d\tau$

(x' reprezentînd sistemul de coordonate x',y',z').

Folosind proprietăţile de simetrie ale funcţiilor de undă putem deduce imediat diferite reguli de selecţie pentru tranziţiile în moleculele biatomice.

Deoarece x' schimbă semnul după inversiune, integrala

$$\int \psi_1^* x' \psi_2 d\tau$$

va fi diferită de zero numai dacă $\psi_1^* \psi_2$ schimbă semnul după inversiune.

Se stabileşte astfel regula de selecţie:

1. Termenii pozitivi combină numai cu termenii negativi.

Deoarece interschimbarea nucleilor nu afectează integrala momentului electric pentru molecule cu nuclei identici, şi deoarece x' nu este afectat de această interschimbare, integrala

$$\int \psi_1^* x' \psi_2 d\tau$$

va fi diferită de zero, numai dacă produsul $\psi_1^* \psi_2$ nu schimbă semnul prin această operaţie.

Aceasta dă o regulă de selecţie suplimentară pentru molecule homonucleare:

2. Termenii simetrici combină numai cu termenii simetrici.

3. Termenii antisimetrici se combină numai cu termeni antisimetrici. Ne trebuiesc în plus, reguli de selecţie, pentru schimbări în J, Λ şi M.

Tabelul II

Simetria stărilor de rotaţie pentru moleculele biatomice homonucleare

	J = o	1	2	3	4	
Σ_g^+	$\overset{+}{s}$	$\overset{-}{a}$	$\overset{+}{s}$	$\overset{-}{a}$	$\overset{+}{s}$	
Σ_u^+	$\overset{+}{a}$	$\overset{-}{s}$	$\overset{+}{a}$	$\overset{-}{s}$	$\overset{+}{a}$	
Σ_g^-	$\overset{-}{a}$	$\overset{+}{s}$	$\overset{-}{a}$	$\overset{+}{s}$	$\overset{-}{a}$	
Σ_u^-	$\overset{-}{s}$	$\overset{+}{a}$	$\overset{-}{s}$	$\overset{+}{a}$	$\overset{-}{s}$	
Π_g		$\overset{+}{s}\ \overset{-}{a}$	$\overset{+}{s}\ \overset{-}{a}$	$\overset{+}{s}\ \overset{-}{a}$	$\overset{+}{s}\overset{-}{a}$	
Π_u		$\overset{+}{a}\ \overset{-}{s}$	$\overset{+}{a}\ \overset{-}{s}$	$\overset{+}{a}\ \overset{-}{s}$	$\overset{+}{a}\ \overset{-}{s}$	
Δ_g			$\overset{+}{s}\ \overset{-}{a}$	$\overset{+}{s}\ \overset{-}{a}$	$\overset{+}{s}\ \overset{-}{a}$	
Δ_u			$\overset{+}{a}\ \overset{-}{s}$	$\overset{+}{a}\ \overset{-}{s}$	$\overset{+}{a}\ \overset{-}{s}$	

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul XI

Simetria stărilor de rotaţie pentru moleculele biatomice heteronucleare.

J =	0	1	2	3	4
Σ^+	+	-	+	-	+
Σ^-	-	+	-	+	-
Π		+ -	+ -	+ -	+ -
Δ			+ -	+ -	+ -

(Deoarece energia nu depinde de M, în absenţa cîmpului magnetic, regula de selecţie pentru ΔM este de mică importanţă).

Folosind transformările (55) pentru x, y, şi z, se va obţine o serie de integrale, fiecare din care poate fi scrisă ca un produs de două integrale; prima implicînd funcţii $F_{\pm\lambda}$, R (r), şi coordonate x, y, z; a doua implicînd funcţii $\Theta_{\tau,\lambda,M}(\theta,\chi)e^{\pm i\lambda\varphi}$ şi coordonate unghiulare θ, χ, φ.

Deoarece R(r) este total simetrică, prima din aceste integrale va fi nenulă, dacă produsul funcţiilor de undă electronice se transformă sub operaţiile grupului în acelaşi mod ca una din coordonate

Să considerăm întîi tranziţiile între două stări Σ.

Pentru molecule cu nuclei neidentici produsele directe ale reprezentărilor ireductibile sînt:

$$\Sigma^+\Sigma^+=\Sigma^+ \qquad \Sigma^-\Sigma^-=\Sigma^+ \qquad \Sigma^+\Sigma^-=\Sigma^-$$

Singura coordonată care transformă ca oricare din aceste produse este z, care aparţine reprezentării Σ^+.

Tranziţiile posibile sînt prin urmare:

$$\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+ \qquad \Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^-$$

Pentru aceste tranziţii momentul electric se dispune în lungul axei z ; spectrele de bandă corespunzătoare unor astfel de tranziţii sînt cunoscute ca bande paralele.

Pentru molecule cu nuclei identici, produsele directe, posibile sînt:

$$\Sigma_g^+\Sigma_g^+ = \Sigma_g^+ \qquad \Sigma_g^+\Sigma_g^- = \Sigma_g^- \qquad \Sigma_g^-\Sigma_u^- = \Sigma_u^+$$

$$\Sigma_g^-\Sigma_g^- = \Sigma_g^+ \qquad \Sigma_u^+\Sigma_u^- = \Sigma_g^- \qquad \Sigma_g^+\Sigma_u^- = \Sigma_u^-$$

$$\Sigma_u^+\Sigma_u^+ = \Sigma_g^+ \qquad \Sigma_g^+\Sigma_u^+ = \Sigma_u^+ \qquad \Sigma_g^-\Sigma_u^+ = \Sigma_u^-$$

$$\Sigma_u^-\Sigma_u^- = \Sigma_g^+$$

Din nou, singura coordonată care transformă ca o stare Σ este z, care aparţine reprezentării Σ_u^+.

Tranziţiile posibile sînt prin urmare:

$$\Sigma_g^+ \longleftrightarrow \Sigma_u^+ \qquad \Sigma_g^- \longleftrightarrow \Sigma_u^-$$

Integralele peste funcţiile unghiulare, asociate cu integralele peste z, sînt aceleaşi cu cele implicate în determinarea regulelor de selecţie pentru atomul de hidrogen, unde se arată că intervalele se anulează dacă

$$\Delta J = \pm 1 \qquad \Delta M = 0, \pm 1$$

Din tabelel I şi II se poate vedea imediat că regula de selecţie $\Delta J = \pm 1$, împreună cu regulele de selecţie $+ \longleftrightarrow -$; $s \longleftrightarrow s$ $a \longleftrightarrow a$, dau aceleaşi rezultate pentru tranziţiile permise între stările Σ ca şi consideraţiile de mai sus bazate pe teoria grupurilor [10,11].

Cînd una sau mai multe dintre stări au $\lambda \neq 0$, atunci integralele asupra unghiurilor dau următoarele tranziţii permise:

Integralele

$x, y \neq 0$ $\quad \Delta J = 0, \pm 1 \qquad \Delta\lambda = \pm 1 \qquad \Delta M = 0, \pm 1$

(bande perpendiculare)

Integrala $z \neq 0$ $\quad \Delta J = 0, \pm 1 \qquad \Delta\lambda = 0 \qquad \Delta M = 0, \pm 1$

(bande paralele)

Aceste restricţii asupra lui J şi λ plus regulile de selecţie

$+ \longleftrightarrow -$; $s \longleftrightarrow s$; $a \longleftrightarrow a$,

sînt suficiente pentru determinarea regulelor de selecţie pentru astfel de tranziţii.

BCU KRAKÓW - JAGIELLONIAN UNIVERSITY LIBRARY

Toate tranziţiile permise pentru moleculele biatomice sînt prezentate în tabelul III.

Tabelul IV.

Tranziţii permise în molecule biatomice

Nuclei diferiţi	Nuclei identici	
$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$	$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+$	
$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$	$\Sigma_g^- \leftrightarrow \Sigma_u^-$	
$\Pi \leftrightarrow \Sigma^+$	$\Pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^+$	$\Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^+$
$\Pi \leftrightarrow \Sigma^-$	$\Pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^-$	$\Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^-$
$\Pi \leftrightarrow \Pi$	$\Pi_g \leftrightarrow \Pi_u$	
$\Delta \leftrightarrow \Pi$	$\Pi_g \leftrightarrow \Delta_u$	$\Pi_u \leftrightarrow \Delta_g$
$\Delta \leftrightarrow \Delta$	$\Delta_g \leftrightarrow \Delta_u$	

Vom nota că, pentru moleculele homonucleare, toate tranziţiile permise, reclamă o schimbare în starea electronică; aceasta înseamnă că spectrele de rotaţie pură sau spectrele de rotaţie-vibraţie sînt interzise.

Pînă aici n-au fost folosite în spectroscopia moleculară, noţiunea de spin electronic şi efectele acestuia.

Dacă se ţine seama şi de spinul electronic, moleculele pot poseda stări de singlet, de dublet, de triplet etc., după cum numărul cuantic al momentului unghiular total de spin S este egal cu

$$0, \frac{1}{2}, 1, \ldots$$

Pentru molecule, la fel ca şi pentru atomi, regula de selecţie este $\Delta s = 0$; această regulă trebuie să fie considerată, aplicînd rezultatele date în tabelul III

Tabelele I şi II sînt corecte numai pentru stări de singlet care sînt practic cele mai importante.

Pentru calculul mai detaliat al modului de modificare a stărilor cînd $s \neq 0$, se pot consulta tratatele speciale de spectroscopie moleculară [13, 14].

BCU "ALEXANDRU IOAN CUZA" UNIVERSITY LIBRARY

D1c. Distribuţia de intensitate în bandele electronice.

Urmărind numai distribuţia intensităţilor relative într-un sistem de bande, nu şi a celor absolute, vom aborda pe rînd, succint, distribuţia intensităţilor relative în structura de vibraţie şi în structura de rotaţie a bandelor electronice.

a) Distribuţia intensităţii relative în structura de vibraţie a bandelor electronice. Principiul Franck-Condon

Descrierea generală a distribuţiei intensităţilor în structura de vibraţie a bandelor electronice se poate face pornind de la principiul lui Franck şi Condon, fondat pe caracterul curbelor de energie potenţială ale stărilor electronice care se combină. Acest principiu al cărui conţinut va fi redat imediat a fost formulat întîi, pe baza reprezentărilor clasice de către Franck [15] iar apoi, fundamentat cuantic de către Condon [16].

Esenţialmente principiul Franck-Condon constă în următoarele. Tranziţia electronică, constînd în restructurarea păturilor electronice, se desfăşoară foarte rapid în comparaţie cu mişcarea nucleelor. In acest fel, poziţia relativă a nucleelor, adică distanţa r dintre ele, şi vitezele lor nu prezintă variaţii semnificative în intervalul de timp cît durează tranziţia. Această condiţie este satisfăcută de punctele corespunzînd fazelor de întoarcere de pe curba de potenţial ale stărilor electronice ce se combină, corespunzătoare aceleiaşi valori a lui r, adică dispuse pe graficul curbelor de energie potenţială pe aceeaşi verticală (fig.14);

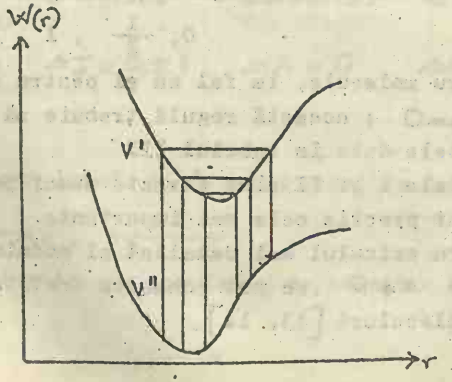


Fig.14

Tranziţiile cele mai probabile, după principiul Franck şi Condon.

în aceste puncte viteza este nulă.Tratarea pe baza mecanicii cuantice a acestei probleme conduce la concluzia că tranziţii electronice pot să apară şi-n faze corespunzătoare unor variaţii a distanţei dintre nuclee şi a vitezelor lor,dar probabilitatea acestora este cu atît mai mică cu cît astfel de variaţii sînt mai mari.Prin urmare,tranziţiile cele mai probabile corespund distanţelor stabile dintre nuclee şi vitezelor practic nule,adică liniilor verticale de pe graficele curbelor potenţiale. Aceasta este în cîteva cuvinte conţinutul principiului Franck Condon.

In continuare se va preciza modul de materializare a distribuţiei intensităţilor bandelor structurii de vibraţie potrivit acestui principiu.

Dacă formele curbelor de potenţial ale stărilor electronice care se combină sînt aceleaşi şi corespund aceleeaşi distanţe de echilibru (fig.15),atunci cele mai probabile sînt tranziţiile între nivelele de vibraţie superioare şi inferioare care corespund aceloraşi valori ale lui $\underline{v}'$ şi $\underline{v}''$,respectiv.

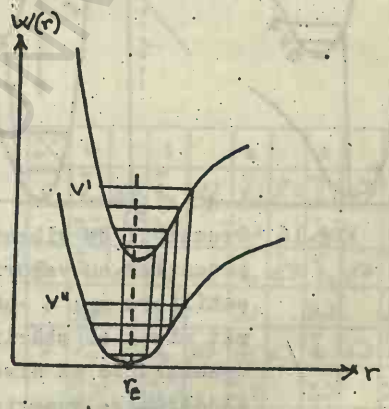


Fig.15

Tranziţii între nivelele structurii de vibraţie corespund stărilor electronice avînd curbe de potenţial identice.

Evident,în acest caz,punctele de întoarcere corespund mişcării clasice,pentru $v''=v'$,sînt situate unul deasupra celuilalt,adică pe aceeaşi verticală. Pe măsura creşterii diferenţelor $\Delta v = v'-v''$, probabilitatea tranziţiilor scade. Corespunzător tranziţiilor din figura 15,cel mai intens este grupul de bande din secvenţa[x] cu $\Delta v=0$ numită şi secvenţa fundamentală;mai slabe sînt grupurile de bande cu $\Delta v=+1$ şi $\Delta v=-1$ şi mult mai slabe grupurile de bandă cu $\Delta v=+2$, şi $\Delta v=-2$.

[x] Secvenţa este gruparea de bande care corespund tranziţiilor pentru care Δv =constant şi oarecare.

Gruparea de bande pentru care v' const.şi v''variabil sau v''= const şi v'variabil se numeşte progresie şi poartă numele termenului variabil.

Pentru astfel de molecule, din dispunerea curbelor de potenţial reprezentate în figura 16 a, de pe nivelul de vibraţie de zero al stării electronice fundamentale ($v'' = o$), cea mai probabilă este tranziţia pe nivelul de vibraţie al stării electronice excitate cu o anumită valoare $v' = v_i'$.

Tranziţiile pe nivele cu valori mai mici şi mai mari ale lui v' sînt mai puţin probabile.

In cazul în care absorbţia se realizează prin molecule aflate pe nivelul de vibraţie zero, distribuţia intensităţilor în spectrul de absorbţie va prezenta un maxim pentru valoarea $v' = v_i'$ rezultînd din fig.16 a. De ambele părţi ale acestui punct intensitatea descreşte.

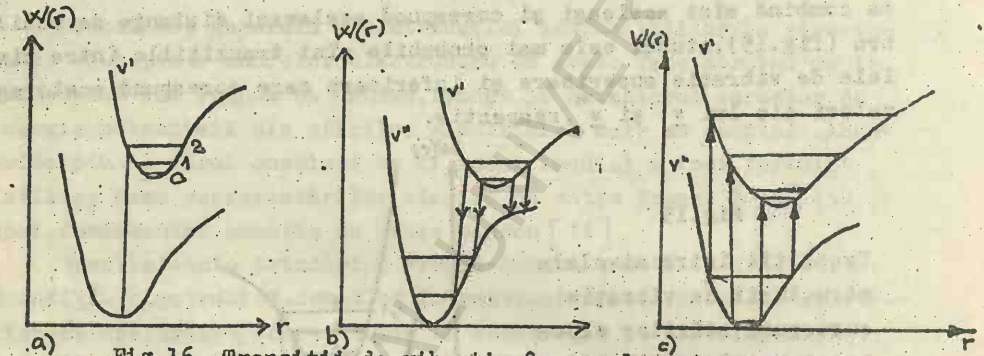


Fig.16 Tranziţii de vibraţie în cazul unor curbe de potenţial cu valori diferite ale distanţei de echilibru r_e; a -absorbţia de pe cel mai coborît nivel al stării electronice fundamentale; b-emisia de pe nivelele de vibraţie ale stării electronice superioare; c-absorbţia de pe nivele de vibraţie înaltă ale stării electronice fundamentale.

Emisia de pe nivele de vibraţie v' ale stării electronice superioare (fig.16 b) sau absorbţia de pe un nivel de vibraţie suficient de înalt v'' al stării electronice inferioare (fig.16 c) tranziţiile cele mai probabile de pe un nivel $\underline{v}'$ sau $\underline{v}''$ dat pe două nivele de anumiţi $\underline{v}'' = \underline{v}''_1$ şi $\underline{v}'' = v''_2$ sau $\underline{v}' = v'_1$ şi respectiv $\underline{v}' = \underline{v}'_2$, se produc aşa după cum rezultă din aceste figuri.

Se constată că valorile $\underline{v}''_1$ şi v''_2 diferă cu atît mai mult cu cît $\underline{v}'$ este mai mare şi, la fel, valorile $\underline{v}'_1$ şi v'_2 diferă cu atît mai mult cu cît $\underline{v}''$ este mai mare.

Reprezentînd distribuţia probabilităţilor tranziţiilor într-o schemă de tip Deslandres[x] (fig.17) probabilităţile maxime ale tranziţiilor se obţin pentru bandele situate în această schemă, de-a lungul unei parabole. Această parabolă poartă numele de parabola Condon.

Din reprezentarea curbelor de potenţial şi a nivelelor de vibraţie aferente se vede că pentru o valoare dată $\underline{v}'$ se obţin două valori $\underline{v}''$, iar pentru o valoare dată $\underline{v}''$ se obţin două valori $\underline{v}'$, corespunzătoare probabilităţii maxime a tranziţiilor.

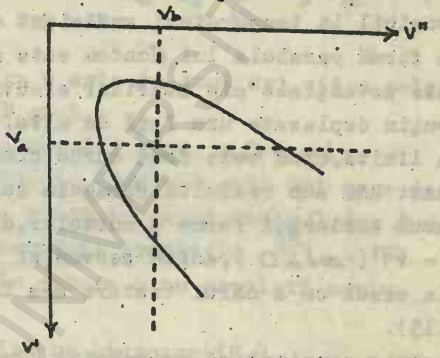


Fig. 17.

Parabola Condon

v'' \ v'	0		1		2		3		4		5
0	$\tilde{\nu}_{00}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{01}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{02}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{03}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{04}$	$\Delta^2\nu$	
		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$	
1	$\tilde{\nu}_{10}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{11}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{12}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{13}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{14}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{15}$
		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$	
2	$\tilde{\nu}_{20}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{21}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{22}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{23}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{24}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{25}$
		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$	
3	$\tilde{\nu}_{30}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{31}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{32}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{33}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{34}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{35}$
		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$	
4	$\tilde{\nu}_{40}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{41}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{42}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{43}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{44}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{45}$
		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		$\Delta\nu$		-	
5	$\tilde{\nu}_{50}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{51}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{52}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{53}$	$\Delta^2\nu$	$\tilde{\nu}_{54}$	$\Delta^2\nu$	

[x] Dacă numerele de undă ale tranziţiilor obţinute prin tranziţiile între nivelele de vibraţie corespunzînd stărilor electronice fundamentale şi excitate ale unei molecule, grupate în secvenţe se trec corect în tabelul alăturat, atunci ele apar crescînd de sus în jos şi dela stînga la dreapta. Diferenţele dintre numerele de undă dispuse în liniile vecine sau coloanele vecine, numite diferenţe de ordinul întîi, sînt constante, ele reprezentînd în fapt diferenţele în $\tilde{\nu}$ dintre nivelele de vibraţie vecine, depe cele două stări electronice. Aceste diferenţe împreună cu diferenţele de ordinul al doilea ($\Delta^2\nu - \Delta'\nu$, $\Delta'\nu - \Delta''\nu$ sau $\Delta^2\nu - \Delta''\nu$, $\Delta''\nu - \Delta'\nu$) pe lîngă testarea atribuirii corecte a numerelor cuantice de vibraţie, servesc la determinarea frecvenţelor proprii de vibraţie, constantelor de anarmonicitate, precum şi energiilor de disociere ale moleculelor.

Deasemenea cu ajutorul acestor date se pot determina valorile termenilor de vibraţie, pe diferite stări electronice. Acest tabel poartă numele de tabelul lui Deslandres.

Distribuţia conformă cu parabola lui Condon a intensităţilor se remarcă în emisie dacă este excitat un număr suficient de nivele de vibraţie ale stării electronice superioare cu o repartiţie practic egală a populaţiilor. In absorbţie o astfel de distribuţie a intensităţilor se poate urmări dacă se ecită un număr mare de nivele de vibraţie ale stării electronice inferioare, lucru posibil la temperaturi suficient de înalte.

Ca formă parabola lui Condon este cu atît mai îngustă, cu cît curbele potenţiale ale stărilor electronice care se combină sînt mai puţin deplasate una faţă de alta.

La limită, cînd cele două curbe sînt de aceeaşi formă şi dispuse exact una sub cealaltă, parabola degenerează într-o dreaptă şi, în cazul aceleeaşi forme a curbelor, dreapta în cauză corespunde la $v' = v''$ ($\Delta v = 0$), adică secvenţei fundamentale. Se ajunge astfel la cazul cu a cărui tratare s-a început discuţia de faţă (fig.15).

Trebuie precizat că principiul Franck-Condon determină numai caracterul general al distribuţiei intensităţilor în sistemul de bande.

In cazul variaţiei arbitrare a numerelor cuantice v' şi v'', intensităţile diverselor bande pot varia într-un mod destul de neregulat ; unele bande pot fi anormal de slabe, în timp ce altele anormal de intense.

b. Distribuţia intensităţii în structura de rotaţie a bandelor electronice.

In cazul în care $\Lambda = 0$ în amîndouă stările electronice afectate de tranziţii între nivele de rotaţie, banda are două ramuri: R şi P. Distribuţia de intensitate în cele două ramuri este asemănătoare cu cea de la spectrul infraroşu de rotaţie-vibraţie, adică în fiecare ramură există un maxim de intensitate, care se dispune la valori ale lui J cu atît mai mari, cu cît temperatura este mai înaltă şi cu cît constanta de rotaţie B este mai mare (figura 9).

Dacă $\Delta\Lambda \neq 0$ în una sau amîndouă stările electronice banda electronică are trei ramuri: R, P şi Q. Distribuţia intensităţii depinde de variaţia numărului cuantic Λ la tranziţia între cele două stări electronice. Cînd $\Delta\Lambda = \pm 1$, de exemplu pentru tranziţia $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$, distribuţia de intensitate în cele trei ramuri

ri se prezintă ca-n figura 18 a ;

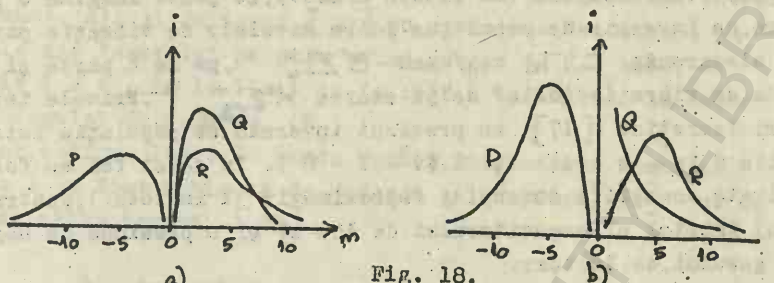


Fig. 18.

intensitatea liniilor în ramura Q este de două ori cît a celor corespunzătoare din ramurile P şi R.

Această situaţie corespunde cazului cînd $\Delta\Lambda = +1$.

Cînd $\Delta\Lambda = -1$,intensitatea în ramura P este mai mare decît în ramura R. In figura 18 b se prezintă cazul $\Delta\Lambda = 0$, dar $\Lambda \neq 0$; un exemplu de acest fel îl constituie tranziţia $^1\Pi \longrightarrow {}^1\Pi$.

In acest caz intensitatea în ramura Q nu prezintă maxim.

2. Laser molecular cu hidrogen (H_2)

Laserul cu hidrogen este foarte asemănător cu cel de azot [17 - 18] (a se vedea § 3)

Diagrama nivelelor de energie poate fi urmărită pe figura 19

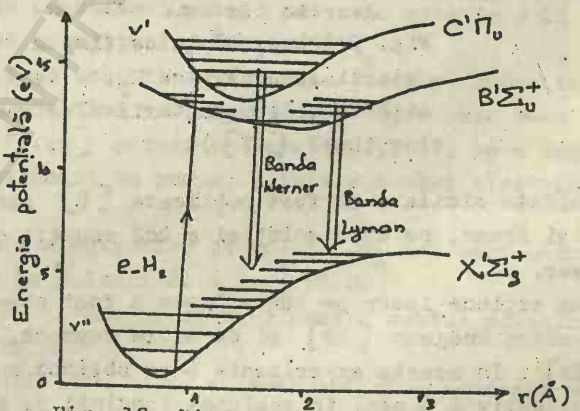


Fig. 19 Diagrama nivelelor de energie, pentru laserul cu hidrogen molecular.

La temperatura camerei cele mai multe dintre moleculele de hi-

drogen se găsesc pe nivelul de vibraţie v = o al stării electronice fundamentale şi-n felul acesta cu un plus de excitare de creştere foarte rapidă (de cîteva n sec.), se poate imagina o producere de inversie de populaţue între nivelele de vibraţie pompate electronic $C^1\Pi_u$ şi/ sau $B^1\Sigma_u^+$, pe de o parte şi nivelele de vibraţie "goale" de pe starea $X^1\Sigma_g^+$. Primele investigări teoretice [17] au prevăzut inversia de populaţie între stările C ($v' = o - 4$) şi X ($v'' = 1 - 8$). In acest fel au fost rezolvate ecuaţiile de cuplaj (aproximativ 31 în total), pentru un voltaj iniţial al capacitorului de 15o kV şi o presiune de umplere a gazului, de 1o torr.

Unele din prevederile acestor investigări sînt prezentate pe figura 2o.

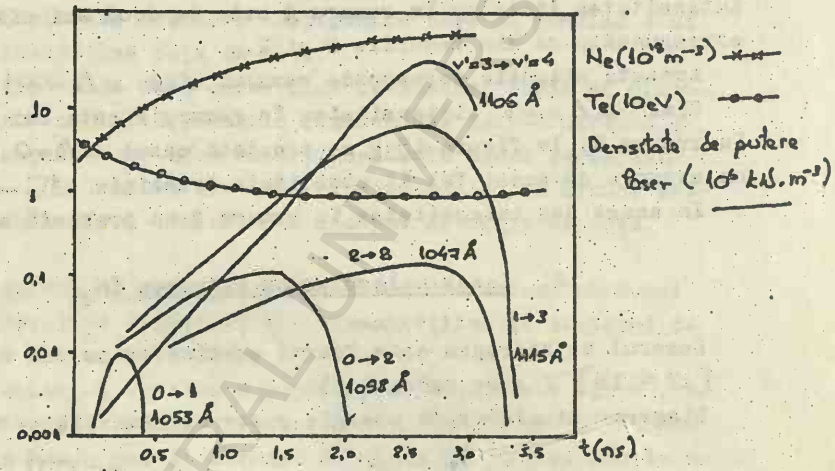


Fig. 2o. Dependenţa de timp a puterii laserului cu H_2, a densităţii şi temperaturii electronilor (După [17]).

Rezultate similare au fost publicate [8] pentru ambele bande Werner şi Lyman, pe baza soluţiei a 2o2 ecuaţii şi pentru 15o linii laser,

Prima acţiune laser pe banda Lyman a fost observată experimental de către Hodgson [19] şi de către Waynant, Shipman, Elton şi Ali [2o] . In aceste experimente s-au obţinut sute de kilowaţi în aproximativ 1 n sec. în regiunea lungimii de undă 16oo Å.

Nivelele de la $v' = 2$ la 11 ale stării electronice $B^1\Sigma_u^+$ vor fi preferenţial populate prin ciocniri electronice, încît este de aşteptat să apară acţiune laser între stările B ($v' = 2 - 11$, $J' = o,2$) şi X ($v'' = 9 - 14$, $J'' = 1,3$) .

Deasemenea este de aşteptat ca tranziţiile între $v' = 5$ şi $v'' = 12$ pe de o parte şi între $v' = 6$ şi $v'' = 13$ să fie cele mai puternice. Waynant, Ali şi Julienne [21] au comunicat deasemenea puteri totale ale laserului pe puls avînd durata de 1 n sec., de aproximativ 1 M W , în 14 linii de la 1568 Å la 1614 Å în banda Lyman a moleculei de *deuteriu*. (D_2).

Ulterior, acţiune laser în banda Werner, în domeniul spectral 1161- 1240 Å a fost obţinută de Hodgson şi Dreyfus [22] şi de asemenea de către Waynan [23].

3. Laserul cu azot molecular

Unul dintre primii laseri realizaţi cu gaze moleculare a fost laserul cu azot molecular. Acţiune laser s-a înregistrat prima dată, la acest gaz în prima bandă pozitivă ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$) în 1963, în domeniul spectral 8600 Å- 12400 Å [VI.24] .Deoarece starea inferioară este metastabilă, oscilaţia şi inversia de populaţie pot fi obţinute numai prin pulsuri. In 1967 s-au observat emisii stimulate pe bandele 2-0, 2-1, 3-1 şi 4-2 din primul sistem pozitiv şi pe bandele 0-0 din al doilea sistem pozitiv [VI 25] .Măsurătorile din aceeaşi referinţă au arătat deasemenea că se poate stabili o distribuţie Boltzmann a moleculelor pe stările de vibraţie cu $v = 1, 2, 3, 4$, corespunzînd stării electronice $B^3\Pi_g$ înainte de începerea oscilaţiei laser. Starea $v = 0$ nu este în echilibru Boltzmann cu alte stări din cauza unei emisii puternic stimulate în banda (0-0), corespunzînd tranziţiei $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$.

Un caz mai interesant îl constituie acţiunea laser pe radiaţia 3371 Å din a doua bandă pozitivă ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$)pe care s-au obţinut încă din 1967 [VI.26] puteri pulsate de 2,5 MW, pe o durată de 4 ns, într-un experiment cu pompaj prin descărcări electrice în gaze.

Folosindu-se fascicule electronice de energii şi mai mari s-au obţinut puteri de 24 MW în pulsuri de 6 ns [VI.27].

O diagramă adecvată de nivele energetice pentru azotul molecular se poate urmări pe figura 21.

Pentru creşterea puterii de ieşire a laserului sînt necesare cîmpuri electrice în descărcarea în gaze, la valori foarte mari. Un interes particular îl prezintă dependenţa puterii de ieşire de lungimea coloanei de descărcare activă, după cum se vede în figura 22.

Pentru puteri mai mari de 10^4 watţi şi lungimi mai mari de 80 cm

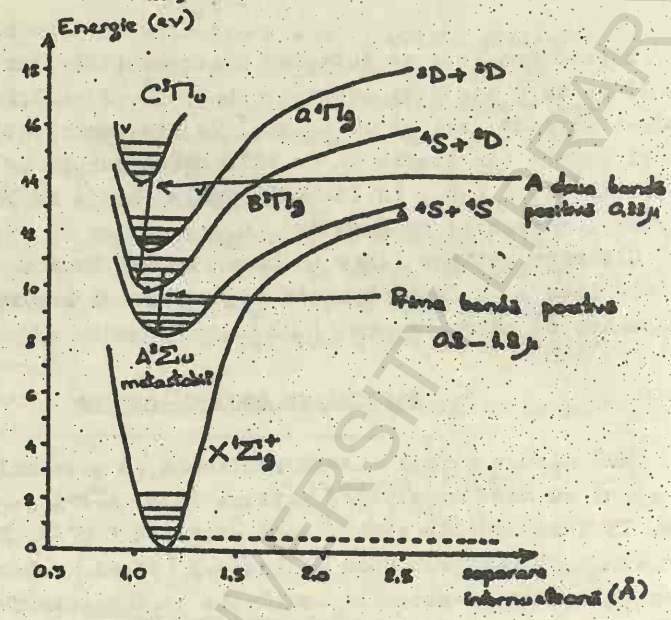


Fig. 21

Diagrama nivelelor de energie pentru laserul cu azot molecular

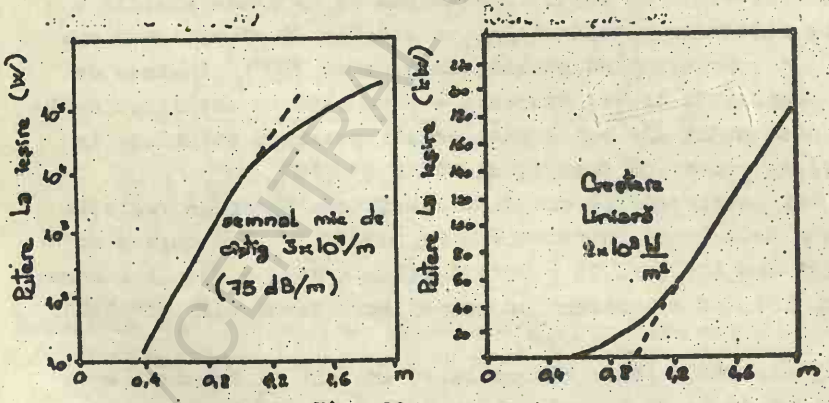


Fig. 22.

laserul se saturează și puterea crește linear cu lungimea coloanei în acord cu teoria generală prezentată în capitolul precedent.

In lămurirea teoretică a mecanismului procedurii laserului cu azot molecular, sînt remarcabile două lucrări distincte [28 - 29]. Fapt deosebit de important de subliniat aci este acela că aceste lucrări prezintă o metodă simplă dar elegantă de calculare a inversiei de populație sau a puterii laserului pulsat, deoarece pînă

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

acum s-au luat în consideraţie în calcul numai stările staţionare, şi demonstrează metoda prin care parametrii importanţi din circuitul exterior trebuie să fie incluşi, pentru acţiunea de pulsare. Din aceste motive vor fi examinate mai jos, această metodă şi rezultatele ei. Se presupune că ambele stări $C^3\Pi_u$ şi $B^3\Pi_g$ sînt populate prin ciocniri electronice directe [28].

Secţiunile eficace de excitare prin aceste procese obţinute pe cale experimentală, relativ recent [3o, 31], au o comportare ca-n figura 23.

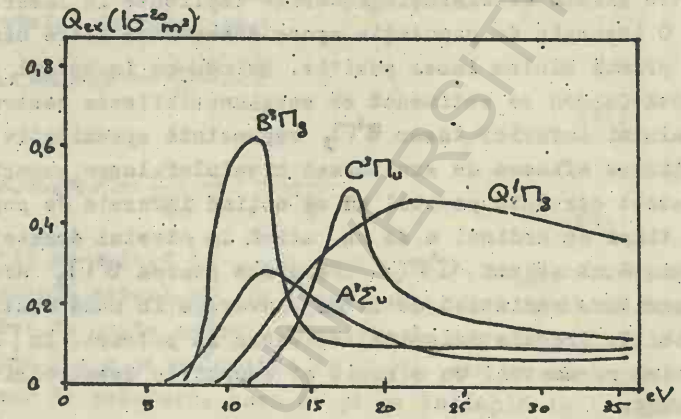
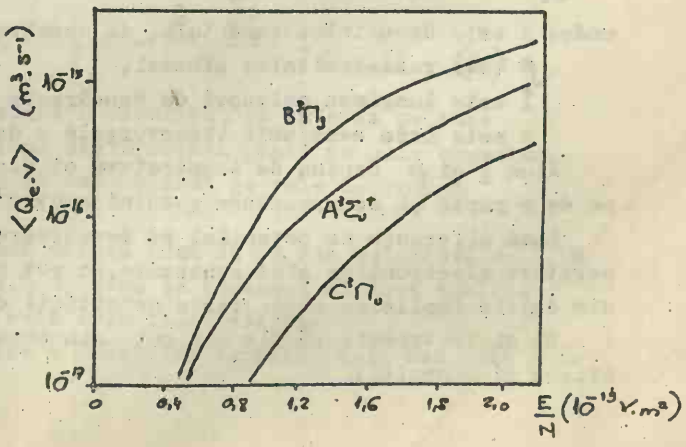


Fig. 23 Secţiuni eficace de excitare prin ciocniri electronice a unor stări din N_2

Pe figura 24 pot fi urmărite ratele de excitare presupunînd o distribuţie maxwelliană a electronilor pe energii. De reţinut că ratele de excitare reprezentate sînt date pentru stările moleculare totale.

Fig. 24

Calculul ratelor de excitare pentru unele bande ale N_2



BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru laserul cu azot acestea trebuie să fie înmulţite printr-un factor potrivit Franck-Condon pentru a obţine excitarea pe nivelele de vibraţie relevante. Cînd s-a presupus în calcul că există o compensare în distanţa internucleară la care curbele de energie potenţială pentru $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$, $X^1\Sigma_g$ au un minim, iar excitările prin ciocnire electronică apar de pe starea fundamentală la o separare internucleară dată, s-a putut găsi că trebuie să apară o inversie de populaţie între stările $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$ pentru nivele de vibraţie coborîte implicate în laser.

O inversie de populaţie apare deasemenea între bandele B-A, din primul sistem laser pozitiv. Luîndu-se în calcul factorul Franck-Condon se estimează că secţiunea eficace pentru excitarea nivelului inferior laser $B^3\Pi_g$ reprezintă aproximativ o zecime din secţiunea eficace de excitare a nivelului laser superior $C^3\Pi_u$. In acest caz este posibil să se obţină inversie de populaţie pentru timpi de ordinul a 40 ns, adică la nivelul duratei timpului de viaţă al stării $C^3\Pi_u$. Deoarece starea $B^3\Pi_g$ are un timp de dezexcitare radiativă de 10 μs, inversia în undă continuă nu este posibilă. Trebuie folosită excitarea în pulsuri. In [28- 29] se rezolvă parametrii de circuit şi ecuaţiile descărcării după cum urmează:

Se presupune că circuitul constă dintr-un capacitor C încărcat la tensiunea Vo, care se descărcă printr-o inductanţă L şi prin tubul de descărcare. Se poate scrie:

$$V_c = L.A.\frac{di}{dt} + \rho l i \qquad (73)$$

şi

$$\frac{dV_c}{dt} = -\frac{iA}{c} \qquad (74)$$

unde: i este densitatea curentului de descărcare,

ρ este rezistivitatea plasmei,

l este lungimea coloanei de descărcare

A este aria secţiunii transversale a descărcării.

Acum i şi ρ depind de temperatura şi densitatea electronică, pe de o parte şi de presiunea gazului neutru pe de altă parte.

Dacă diferenţa de potenţial pe descărcare, concentraţia şi temperatura electronilor sînt cunoscute, se pot obţine mobilităţile din datele implicînd cunoaşterea densităţii de curent i.

ne şi Te trebuie să fie obţinute din ecuaţiile ratelor de ionizare şi energiei:

$$\frac{dn_e}{dt} = n_e N_o \langle Q_I v_e \rangle \qquad (75)$$

şi

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{3}{2} n_e k T_e\right] = p i^2 - n_e N_o \langle Q_I v_e \rangle \varepsilon_I - \sum_k n_e N_o \langle Q_{xk} v_e \rangle \varepsilon_k \qquad (76)$$

în care ε_I este energia de ionizare pe moleculă şi ε_k este energia de excitare.

Densităţile speciilor excitate Nc şi N_B se găsesc atunci din ecuaţiile ratelor de excitare:5

$$\frac{dN_c}{dt} = n_e N_o \langle Q_{oc} v_e \rangle - \frac{N_c}{\tau_c} - P \qquad (77)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = n_e N_o \langle Q_{oB} v_e \rangle + \frac{N_c}{\tau_c} + P - \frac{N_B}{\tau_B} \qquad (78)$$

Aceste ecuaţii se referă la numai două nivele, iar P reprezintă termenul de emisie stimulată. In acest punct sînt posibile două aproximări simple: Se poate calcula inversia de populaţie fără efect laser, punînd P = o şi calculînd Nc şi NB, sau se poate calcula puterea laser de saturare, ceea ce şi se întîmplă la laserii cu N2, presupunînd că P este suficient de mare pentru egalizarea Nc şi NB . Se poate pune atunci $N_c - N_B \ll N_c$ şi:

$$N_c = N_B = N$$

şi calcula P.

Dacă se substituie $N_c = N_B = N$ în (77) şi (78) şi se adună se obţine:

$$\frac{dN}{dt} + \frac{N}{2\tau_B} = \frac{1}{2}\left[n_e N_o \langle Q_{oB} v_e \rangle + n_e N_o \langle Q_{oc} v_e \rangle\right] \qquad (79)$$

$$P = \frac{1}{2}\left[n_e N_o \langle Q_{oc} v_e \rangle - n_e N_o \langle Q_{oB} v_e \rangle - \frac{2 - \frac{\tau_c}{\tau_B}}{\tau_c} N\right] \qquad (80)$$

Din reprezentarea grafică a distribuţiei puterii pe puls (Fig.25), rezultă că maximul distribuţiei găsit pe cale experimentală, concordă foarte bine cu cel obţinut pe cale teoretică ($2{,}1 \times 10^6$ kw/m^3) [28]

Eficienţa acestui laser diferă însă de la cea calculată de 2,1% la cea experimentală de 0,5 %, ceea ce înseamnă că deşi analiza este corect făcută, premisele trebuiesc revăzute.

O cale de perfecţionare a modelului teoretic este cea prin care

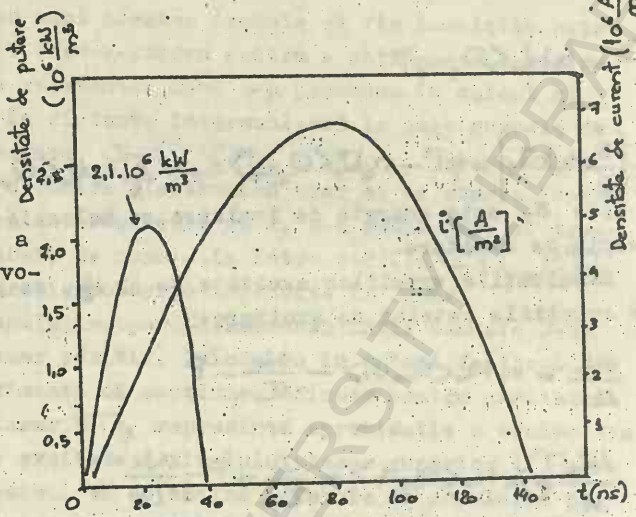


Fig. 25

Compararea evoluţiei densităţii de putere a laserului cu N_2 cu evoluţia densităţii de curent.

calculul amestecului de nivele laser trebuie să ia în consideraţie ionizarea prin ciocniri a stării $C^3\Pi_u$ şi excitarea stării fundamentale de vibraţie a azotului [29] .Reprezentarea comparată a puterii în acest model cu luarea în considerare a excitării fundamentale de vibraţie şi fără,arată o creştere rapidă(3ns) a excitării pe durata pulsului şi apoi o scădere lentă [29] (fig. 26).

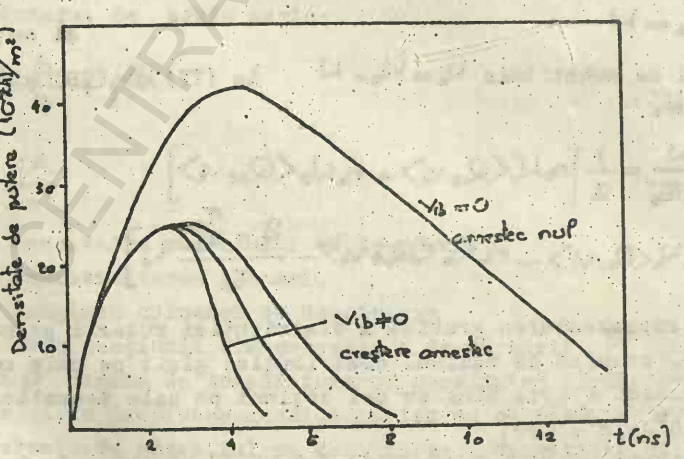


Fig. 26 Densitatea de putere a laserului cu N_2 în funcţie de timp

Puterile foarte mari obţinute experimental nu presupun nici un fel de excitare a stării fundamentale de vibraţie şi nici un fel

de amestec al nivelelor laser.

Curbele de putere inferioară atestă excitarea nivelelor de vibraţie ale stării fundamentale, precum şi amestecurile prin ciocniri (în diferite grade)

Drept rezultat apare o descreştere semnificativă în puterea prezisă şi prin urmare şi-n eficienţă. In aceasta şi poate consta discrepanţa de eficienţă menţionată.

Din rezolvarea ecuaţiilor descărcării şi energiei fără să se ia în considerare saturarea, se ajunge la obţinerea unui vîrf foarte scurt de amplificare, pe un puls de ordinul picosecundei, la pornirea emisiei laser, dar apoi, se obţin rezultate asemănătoare cu cele prezise de teoria care se bazează pe saturare (Fig. 27).

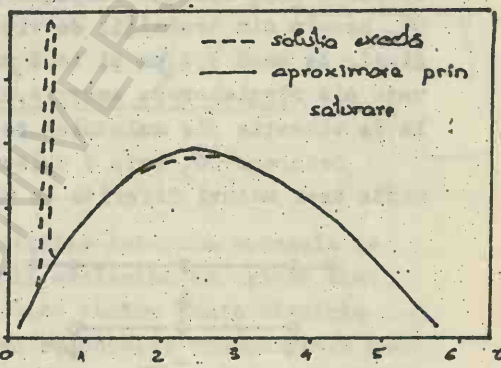


Fig. 27

Densitatea puterii laserului cu N_2 în funcţie de timp, calculată prin metode exacte şi prin metode folosind aproximarea saturării.

Rezultatele calculelor s-au obţinut folosindu-se o temperatură electronică de $6 \times 10^{20}/m^3$.

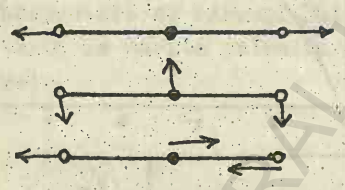
S-a obţinut deasemenea efect laser prin superradianţă pe lungimea de undă 3371 Å folosind ca sursă de ecitare fascicule de electroni relativişti (viteze mari) în locul descărcărilor electrice rapide (în pulsuri) [32 , 33].

Deasemenea s-au realizat laseri în amestecuri Ar- N_2, cînd mecanismul producerii inversiei de populaţie nu mai poate fi cel al ciocnirilor directe cu electronii.

4. LASERI CU BIOXID DE CARBON (CO_2)

Laserii cu CO_2 sînt de un interes particular pentru eficienţa lor mare, puterea lor foarte mare (≈ 100 kW în undă continuă şi megavaţi pe puls) şi datorită ferestrei atmosferice favorizante pentru propagarea unuia dintre semnalele puternice pe care le generează (λ = 10,4 μm). Deoarece există o mare cantitate de informaţie despre laserii cu CO_2 şi un număr foarte mare de cercetări recente şi curente privind aplicarea acestora, este greu de pretins aducerea listei de referinţe la zi. Printre lucrările la care sînt trimiteri mai frecvente vom menţiona: Tyte [34] şi De Maria [35]. Primele radiaţii puse în evidenţă ale laserilor cu CO_2 provin din tranziţii de vibraţie-rotaţie şi se dispun la lungimile de undă 9,4 μm şi 10,4 μm*. Înainte de a da diagramele adecvate ale nivelelor de energie, să stabilim notaţiile pentru nivelele de vibraţie ale moleculei de CO_2.

Deoarece CO_2 este o moleculă liniară triatomică poate prezenta trei moduri diferite de vibraţie:



întindere simetrică (ν_1)

întinderea deformaţională (curbare) (ν_2)

solicitare asimetrică (ν_3)

Frecvenţele în fiecare mod sînt date prin numerele ν_1, ν_2 şi ν_3, iar notarea pentru un nivel particular de vibraţie este:

$$\overset{\wedge}{v_1\ v_2\ v_3}$$

Simbolul $\wedge$ scris deasupra indică momentul unghiular orbital electronic al stării moleculare. Diagrama de energie adecvată poate fi urmărită pe figura 28.

Diagrama simplificată a
nivelelor energetice pentru laserul CO_2

Tradiţionalele notări pentru radiaţiile laser 10,4 μm şi 9,4 μm sînt, respectiv: $00^0 1\text{-}10^0 0$ şi $00^0 1\text{-}02^0 0$.

Nivelele $10^0 0$ şi $02^0 0$ sînt în rezonanţă Fermi.

Amat a sugerat [28] ca mai adecvată notarea tranziţiilor între nivelele energetice sub forma:

---

* Vezi şi [88 - 91]

$10^0 0 \longrightarrow [10^0 0,\ 02^0 0]$ I

$02^0 0 \longrightarrow [10^0 0,\ 02^0 0]$ II,

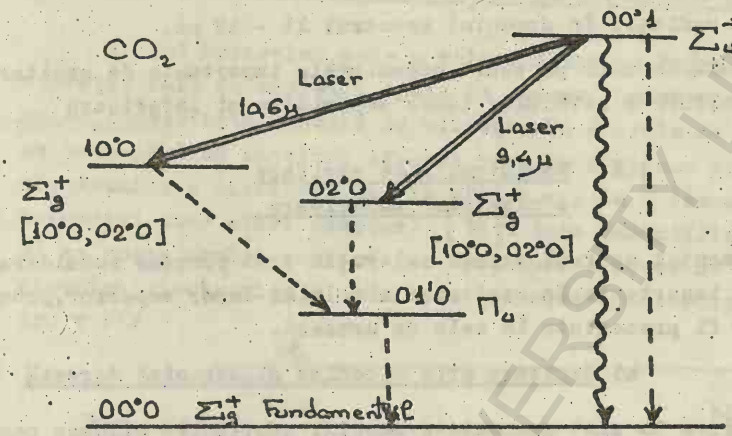


Fig.28

aşa cum se indică şi pe figura 28.

Să studiem mai în amănunt tranziţiile laser. In molecula de bioxid de carbon (CO_2) în care spinii nucleelor de oxigen sînt zero, zero sînt şi greutăţile statistice pentru toate nivelele antisimetrice. Aceasta este cauza pentru care, de exemplu, avem numai nivele pare Σ_g^+ şi numai nivele impare Σ_u^+. Structura de rotaţie a tranziţiei $00^0 1 - 10^0 0$ va arăta ca-n figura 29; în care se relevă tranziţii pentru ramurile R şi P pare.

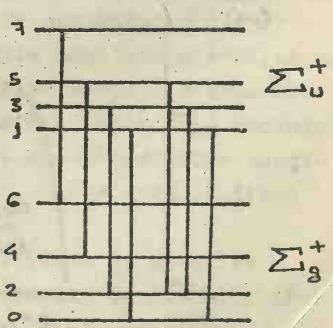


Fig.29. Structura de rotaţie a tranziţiei $00^0 1 - 10^0 0$

In spectrul moleculei de CO_2 au fost observate mai întîi următoarele tranziţii laser [36]

$00^0 1 - 02^0 0$ banda $P_4, 6, 8 \ldots\ldots P_{56}$; $R_4, 6, 8 \ldots\ldots R_{54}$

$00^0 1 - 10^0 0$ banda $P_4, 6, 8 \ldots\ldots P_{60}$; $R_4, 6, 8 \ldots\ldots R_{52}$,

apoi tranziţiile:

$14^{0}0 - 05^{1}0$; $14^{0}0 - 13^{1}0$; $21^{1}0 - 12^{2}0$;
$03^{1}1 - 02^{2}1$; $24^{0}0 - 23^{1}0$; $10^{0}0 - 01^{1}0$; $02^{0}0 - 01^{1}0$,
care dau radiaţii în domeniul spectral 11 - 18 μm.

Să examinăm acum pe scurt, mecanismele importante de excitare şi dezexcitare a nivelelor laser superioare şi inferioare

4.1 Mecanismele de excitare a nivelelor superioare

In momentul de faţă există cel puţin trei procese considerate ca fiind importante în excitarea nivelului laser superior, procese care vor fi prezentate în cele ce urmează.

a) Excitare prin ciocnire electronică directă

Pe figura 3o sînt prezentate succint secţiunile eficace pentru excitarea nivelelor de vibraţie laser ale CO_2, menţionate mai sus [37]. Se poate constata uşor că secţiunile eficace de excitare, corespunzînd nivelului superior (oo1) sînt considerabil mai mari decît cele corespunzînd excitării nivelelor inferioare laser (o2o + 1oo), pentru cea mai mare parte din domeniul de energii, de interes, al electronilor, lucru care facilitează inversia de populaţie.

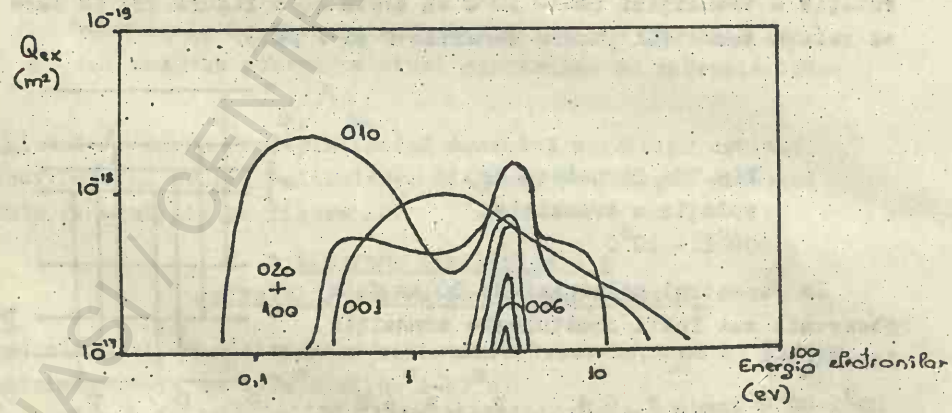


Fig. 3o. Secţiuni eficace pentru excitarea stărilor de vibraţie în CO_2 [38]

b) Pomparea azotului prin ciocniri electronice şi transferul rezonant de energie: N_2 —— CO_2 în amestecul N_2+ CO_2

Azotul molecular este o moleculă homonucleară cu stări de vibraţie care nu cuplează optic cu starea fundamentală şi în care nu se converteşte energie de vibraţie în energie de translaţie; se remarcă însă secţinni eficace mari de excitare prin ciocniri electronice a nivelelor de vibraţie v = 1 la 8 (aceasta prin intermediul unor stări compuse) [38]. Spre exemplificare,pe figura 31 se poate urmări comportarea secţiunii eficace de excitare prin ciocniri electronice a stării de vibraţie a moleculei de N_2,pentru v = 1

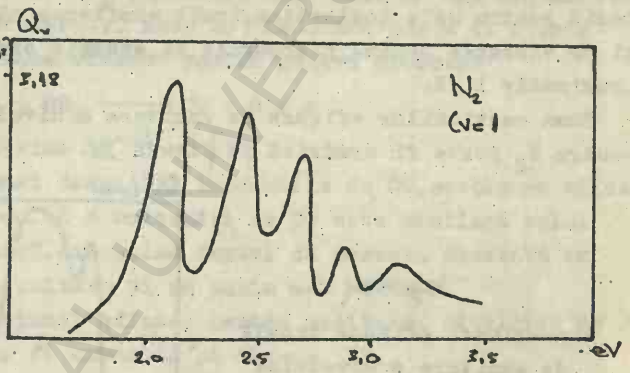


Fig. 31. Secţiunea eficace de excitare a stării de vibraţie v = 1 a moleculei de N_2.

Se constată că maximul secţiunii eficace de excitare prin ciocniri electronice a nivelului de vibraţie v = 1 se dispune la 2 eV ,deşi această stare necesită teoretic aproximativ 0,2 eV. Aceasta înseamnă că starea cu v = 1 nu este excitată direct,ci,mai degrabă prin intermediul formării unei stări compuse a unui ion negativ,care conduce la producerea unei stări excitate a azotului

O idee despre amplitudinile relative ale diferitelor secţiuni eficace de excitare a moleculei de CO_2 putem avea,studiind figura 30.

De reţinut că,chiar dacă secţiunea eficace de ciocnire elastică este mai mare decît secţiunile eficace de ciocnire inelastică pierderea de energie este mult mai mică pentru procesele elastice decît pentru cele inelastice,încît excitarea stărilor electronice şi de vibraţie domină pierderile de energie ale electronilor la aproximativ 1 eV.

Suma secţiunilor eficace de excitare a nivelelor de la v = 1 la 8 pentru N_2 poate fi urmărită pe figura 32.

Se constată că maximul secţiunii eficace de excitare prin ciocniri electronice a nivelului de vibraţie v=1 se dispune la 2 eV, deşi această stare necesită, teoretic, aproximativ 0,2 eV. Aceasta înseamnă că starea cu v=1 nu este excitată direct, ci, mai degrabă prin intermediul formării unei stări compuse a unui ion negativ, care conduce la producerea unei stări excitate a azotului.

O idee despre amplitudinile relative ale diferitelor secţiuni eficace de excitare a moleculei de CO_2 putem avea, studiind figura 30. De reţinut că chiar dacă secţiunea eficace de ciocnire elastică este mai mare decît secţiunile eficace de ciocnire inelastică pierderea de energie este mult mai mică pentru procesele elastice decît pentru cele inelastice, încît excitarea stărilor electronice şi de vibraţie domină pierderile de energie ale electronilor la aproximativ 1 eV.

Suma secţiunilor eficace de excitare a nivelelor dela v=1 la 8 pentru N_2 poate fi urmărită pe figura 32.

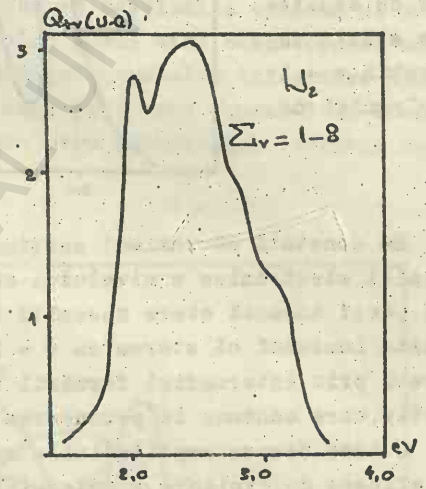


Fig.32

Secţiunea eficace totală de excitare a nivelelor de vibraţie v=1-8 la N_2

Se estimează că, 0-30 % din N_2, într-o descărcare se găsesc excitate pe stări de vibraţie. Apare astfel faptul interesant că există o apropiere strînsă (practic coincidenţă) între energiile moleculei de azot (N_2 pe stările v=1-6) şi cele ale bioxidului de carbon (CO_2, $00^0 1$ la $00^0 6$). Această coincidenţă strînsă a domeniilor de energii face posibilă transferarea rapidă a energiei de excitare a stărilor de vibraţie ale moleculei de N_2 la molecula de CO_2. Rata de deactivare a stărilor de vibraţie excitate ale moleculei de N_2 prin molecule de CO_2 este $k = 1,9 \times 10^4$/s-torr la 300^0K.

Evident aceasta este un important proces de pompare, deşi nu singurul, în multiplele forme de interacţie între molecula de azot şi cea de CO_2 într-o descărcare electrică.

c) Pomparea prin ciocniri electronice a moleculei de oxid de carbon(CO) şi transferarea rezonantă a energiei de excitare la CO_2, într-un amestec $CO + CO_2$

Prezenţa CO în laserii cu CO_2 este extrem de importantă, în particular în laserii cu CO_2 purificat unde pînă la 80% din moleculele de CO_2 pot fi disociate. Rata de disociere-poate fi foarte mare ; bunăoară secţiunea eficace maximă pentru procesul

$$e + CO_2 \longrightarrow CO + O + e$$

este de ordinul de mărime 10^{-21} m^2 [39].

In condiţiile unei densităţi rezonabile de CO, secţiunea eficace de pompare electronică a moleculei de CO este similară celei pentru molecula de azot, exceptînd faptul că aceasta prezintă un prag mai coborît de excitare şi un maxim mai pronunţat.

Comportarea secţiunii eficace pentru excitarea nivelelor de vibraţie ale CO poate fi urmărită pe figura 33.

O fracţiune importantă a moleculelor de CO va fi excitată pe nivele de vibraţie. S-a stabilit experimental că pînă la 15% din energia cinetică a electronilor poate contribui direct la pomparea nivelelor de vibraţie ale CO [40] .Nivelele de vibraţie excitate ale moleculei de CO sînt foarte apropiate de cele de vibraţie ale moleculei de bioxid de carbon, deşi diferenţele de energii sînt mai mari decît în cazul cuplului N_2-CO_2. Acest fapt şi dezexcitările radiative permise de vibraţie ale moleculei de CO se materializează prin transfer efectiv de energie moleculei de CO_2, şi prin urmare o densitate mare de stări de vibraţie ale moleculei de CO, excitate într-o descărcare electrică în gaze asigură că acest pompaj joacă un rol foarte important.

4.2. Mecanisme de relaxare ale nivelelor laser.

Nivelele laser sînt depopulate prin procese radiative şi de

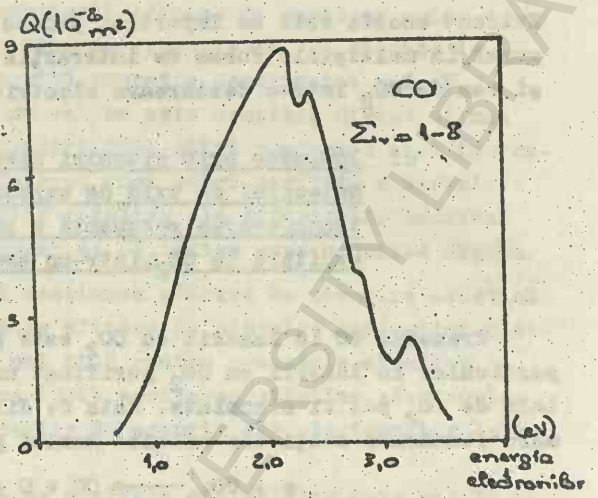


Fig.33.
Secţiunea eficace pentru excitarea nivelelor de vibraţie, ale moleculei de CO

ciocniri, procesele de ciocnire fiind uzual dominante. In condiţiile de emisie stimulată procesele radiative sînt cele dominante şi schimbarea în popularea stării $00^0 1$ în condiţiile stimulării şi nestimulării este cuplată strîns de popularea atomilor de azot excitaţi şi poate cauza schimbări remarcabile în funcţia de distribuţie a electronilor pe energii.

In cele ce urmează se vor avea în vedere metodele de relaxare individuală ale nivelelor laser.

a) Relaxarea radiativă

Coeficienţii de dezexcitare radiativă pentru nivelul $00^0 1$ se dispun în domeniul de valori: A = 0.2 la $2s^{-1}$. Dezexcitarea radiativă prin tranziţia pe nivelul fundamental ($00^0 1 - 00^0 0$) dă o radiaţie care este captată rezonant, fapt care conduce la modificarea coeficientului de tranziţie spontană la valoarea A = $10\ s^{-1}$

Unele din valorile probabilităţilor de tranziţie pentru diferite tranziţii de vibraţie sînt date în tabelul V. [41].

Aici sînt incluşi deasemenea şi unii coeficienţi de dezexcitare pentru nivele laser inferioare.

Valorile coeficienţilor de dezexcitare radiativă în condiţii de captivare (autoabsorbţie), presupun o temperatură de 400^0 K, raza tubului de 1 cm. iar presiunea de 1 torr. In toate cazurile, dezexcitarea radiativă este cu ordine de mărime mai mică decît relaxarea prin ciocniri, exceptînd pentru starea superioară în con-

diţiile emisiei stimulate.

Tabelul V

Coeficienţi de emisie spontană între nivele laser la molecula de CO_2 [41].

Tranziţia	$A\ (s^{-1})$ Radiaţie necapturată	$A\ (s^{-1})$ Radiaţie capturată
$00^01 - 00^00$ R	$1{,}9 \times 10^2$	8,9
P	$2{,}0 \times 10^2$	10,2
$00^01 - 02^00$ R	0,34	
P	0,36	
$00^01 - 10^00$ R	0,23	
P	0,24	
$10^00 - 01^10$ R	0,24	
P	0,28	
Q	0,53	
$01^10 - 00^00$ R	0,55	
P	0,52	
Q	1,07	

b) Relaxare prin ciocniri

Relaxările prin ciocniri ale nivelelor laser superioare şi inferioare reprezintă procesul cinetic dominant în laserul cu CO_2, fapt pentru care se bucură de o atenţie deosebită în cercetarea ştiinţifică actuală [42- 44].

Unele dintre procesele importante care relaxează nivelul laser superior se prezintă astfel:

$$CO_2\ (00^01) + N_2(v = 0) \longrightarrow CO_2(00^00) + N_2\ (v = 1) \quad (81)$$

$$CO_2\ (00^01) + CO_2(00^00) \longrightarrow CO_2(00^00) + CO_2(11^10) \quad (81')$$

$$CO_2\ (00^01) + H_2O(000) \longrightarrow CO_2(00^10) + H_2O(010) \quad (81'')$$

$$CO_2\ (00^01) + He \longrightarrow CO_2(04^00) + He \quad (81''')$$

$$CO_2\ (00^01) + CO\ (v = o) \longrightarrow CO_2(00^00) + CO\ (v=1) \quad (81^{IV})$$

In relaxarea prin ciocniri a nivelelor inferioare laser, se consideră întîi relaxarea pe starea $CO_2(01^10)$ şi apoi relaxarea de pe $CO_2(01^10)$ pe starea fundamentală.

S-a indicat în notaţii că nivelele laser inferioare sînt în rezonanţă Fermi; în felul acesta conversia între aceste nivele este extrem de rapidă:

$$CO_2\ [10^00, 02^00]_I + CO_2 \rightleftharpoons CO_2\ [10^00, 02^00]_{II} + CO_2$$

$$k > 10^6 s^{-1}\ torr^{-1} \quad (81^V)$$

Relaxarea de vibraţie care urmează în jos, către nivelul 01^10 este deasemenea foarte rapidă:

$$CO_2\ [10^00, 02^00]_I + CO_2 \longrightarrow CO_2\ (02^20) + CO_2$$

$$k = 6 \times 10^5 s^{-1}\ torr^{-1} \quad (81^{VI})$$

Pasul limitator este conversia energiei de vibraţie în energie de translaţie la relaxarea nivelului 01^10 pe nivelul fundamental.

Unele procese importante de acest fel se prezintă după cum urmează :

$$CO_2(01^10) + CO_2 \longrightarrow CO_2(00^00) + CO_2(00^00) \quad (81^{VII})$$

$$CO_2(01^10) + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad (82)$$

$$CO_2(01^10) + He \longrightarrow CO_2 + He \quad (83)$$

$$CO_2(01^10) + H_2 \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad (84)$$

Ratele de relaxare prin ciocniri pentru unele nivele laser ale CO_2 la interacţia cu diferite gaze relaxante, sînt redate în tabelul VI [34, 42-44].

Un fapt care trebuie foarte clar reţinut, ca avînd o deosebită influenţă asupra caracteristicilor laser este acela că toate ratele de relaxare prin ciocnire sînt foarte sensibile la variaţiile de temperatură [44], aşa după cum rezultă şi din figura 34, pentru procesele $CO_2(01^10) + CO_2 \longrightarrow CO_2 + CO_2$.

Prin urmare, cîştigul pentru laserul cu CO_2 şi-n consecinţă puterea se micşorează rapid creşterea temperaturii gazului.

Revenind la tabelul VI se poate examina rolul unor aditivi în descărcările în CO_2. Evident azotul molecular nu se pre-

zintă în acest tabel pentru proprietăţile lui de relaxare. Importanţa lui cea mai mare se datorează transferului de energie prin ciocniri, nivelului superior laser al moleculei de bioxid de carbon şi probabil, efectului său asupra funcţiei de distribuţie a electronilor pe energii. Se remarcă drept favorizatoare prezenţa moleculei de deuteriu (D_2) în calităţile laserului depinzînd de relaxările prin ciocniri. Moleculele de hidrogen şi de apă

Tabelul VI

Ratele de relaxare prin ciocniri ale unor nivele laser ale CO_2, în $s^{-1}\ torr^{-1}$ la 300°K, în diferite amestecuri de gaze.

Gazele de interacţie cu relaxare	Nivelul superior 00^01	Nivelul inferior 01^10
CO_2	350 - 365	175 - 210
N_2	106 - 110	<200
O_2	110	- 40
H_2	(3,8- 4,1)x 10^3	(7± 3)x 10^4
D_2	271	(1,5-2,3)x10^4
CO	993	4 X 10^3
H_2O	(2,4-33)x 10^4	(3,5-4,9)x10^5
He	<85	(3,4-5,3)x 10^3
Ne	57,5	110
Ar	53	<44
Xe	-30	<44

sînt necesare în conservarea purităţii laserului cu CO_2 deoarece ele ajută la împiedecarea disocierii moleculei de CO_2 în CO.

Se pare că marele avantaj pe care-l aduce heliul ca aditiv este deactivarea nivelului (01^10), îmbunătăţirea substanţială a conductivităţii termice şi îmbunătăţirea caracteristicilor descărcării, mai ales în cazul laserilor TEA de mare presiune. Deoarece laserul cu CO_2 este foarte sensibil la temperatura gazului, puterea lui descrescînd cu creşterea temperaturii, această îmbunătăţire a conductivităţii termice este foarte avantajoasă. Neonul, argonul şi xenonul nu prezintă o influenţă semnificativă în procesele de ciocnire, deşi xenonul, datorită energiei de ionizare

mici poate fi folositor ca aditiv.

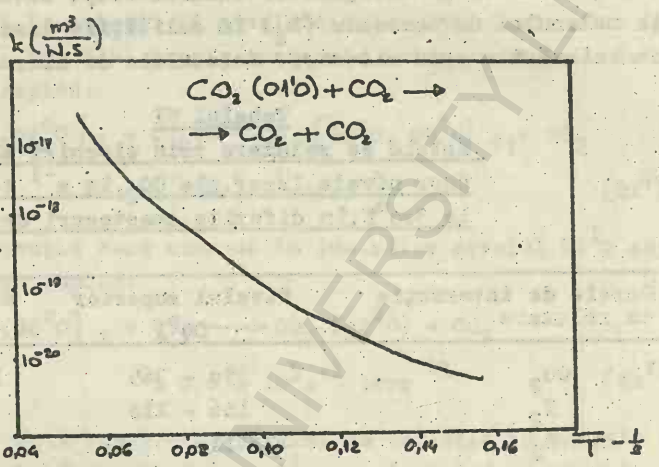


Fig.34. Constanta ratei de relaxare a nivelului (01^10) al CO_2 prin CO_2 în funcţie de temperatura gazului [44]

4.3. Distribuţia electronilor pe energii şi raporturile transferăsii de putere.

Ciocnirile inelastice la energii joase în gaze moleculare tind să facă funcţia de distribuţie electronică remarcabil ne - maxwelliană [45] .Aceasta impune necesitatea de a determina forma funcţiei de distribuţie cît se poate de exact,pentru a fi în măsură să calculăm ratele de excitare şi ionizare prin ciocniri electronice.

Pe figura 35 ditribuţia electronilor pe energii este reprezentată după datele teoretice obţinute pentru CO_2 [46]

Calcule similare au fost efectuate pentru laserii cu CO_2, cu adaosuri de azot (N2) şi heliu (He) [47]în proporţiile :

$$CO_2 : N_2 : He = 1 : 2 : 3$$

Rezultatele acestor calcule sînt redate pe figura 36. Bine înţeles,odată secţiunile eficace şi funcţiile de distribuţie cunoscute,transferul fracţional de putere poate fi calculat în funcţie de E/N. Rezultatele unor astfel de calcule [47] ,mai în condiţiile datelor de pe figura 36 pot fi urmărite pe figura 37.Evident,dacă laserul poate funcţiona la un E/N corespunzînd vîrfului transferului de energie pe nivele laser superioare,atunci se poa-

te obţine o eficienţă foarte mare.

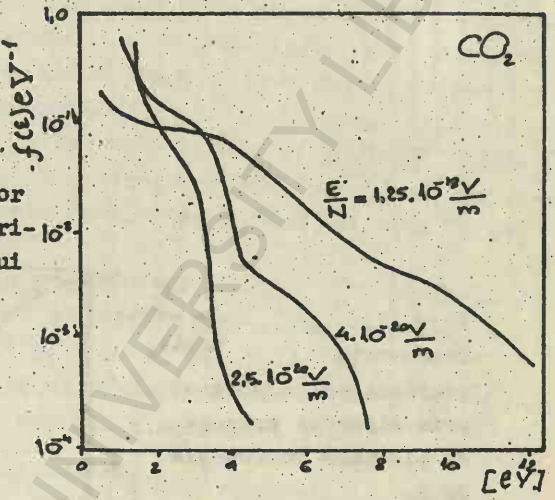


Fig. 35.
Distribuţia electronilor pe energii, pentru diferite valori ale raportului $E/_N$.

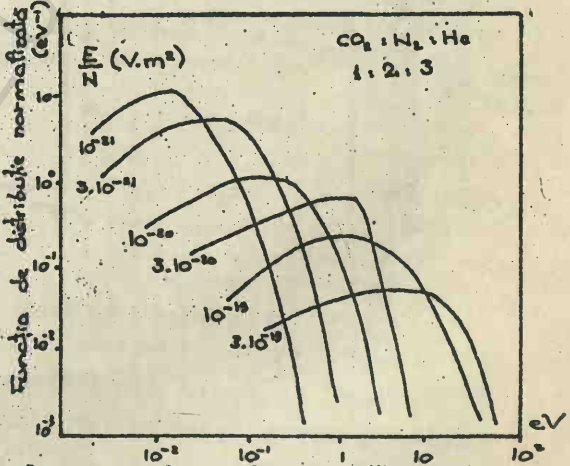


Fig. 36.
Funcţiile de distribuţie ale electronilor în laserii moleculari funcţionînd în amestecurile: $CO_2:N_2:He$ = 1:2:3, la diferite valori ale parametrului $E/_N$.

Practic, este de dorit să se lucreze unde se furnizează energie totală maximală nivelului laser superior. Aceasta se obţine înmulţind curbele de pe figura 37, prin puterea disipată sau prin produsul vitezei de antrenare prin $E/_N$. Valoarea optimală a parametrului $E/_N$, pentru amestecul CO_2: N_2: Ne = 1: 2: 3 este de 10^{-19} V m^2.

Dacă se doreşte să se lucreze la eficienţe mai mari, chiar şi

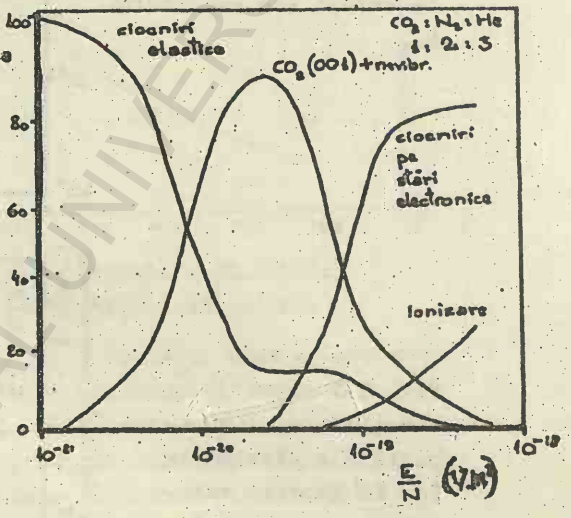


Fig. 37. Procentele pierderilor de putere prin diferite procese de ciocnire în funcţie de $\frac{E}{N}$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

la puteri coborîte pe unitatea de volum, este necesar să se micşoreze parametrul de lucru $E/_N$, pînă la valori inferioare domeniului de autoîntreţinere a descărcării electrice. Acest lucru s-a realizat cu deplin succes, folosindu-se surse auxiliare de ionizare, ca de exemplu fascicule de electroni rapizi sau fotoionizarea în ultraviolet, astfel încît funcţia de ionizare să poată fi separată de funcţia de excitare, referitoare la gazul din descărcare. In acest fel $E/_N$ poate fi selectat astfel încît să optimizeze eficienţa pompajului. In general laserii întreţinuţi cu fascicul electronic şi alţii similari, funcţionează mai bine în pulsuri decît în undă continuă.

In felul acesta, aceste proiecte au generat pulsuri laser de 2000 joule şi pare plauzibil să se anticipeze laseri pulsaţi cu CO_2, care să furnizeze zeci şi sute de kilojoule pe puls.

In figura 38 este schiţată o posibilă configuraţie pentru un laser cu CO_2 controlat cu fascicul electronic [48]

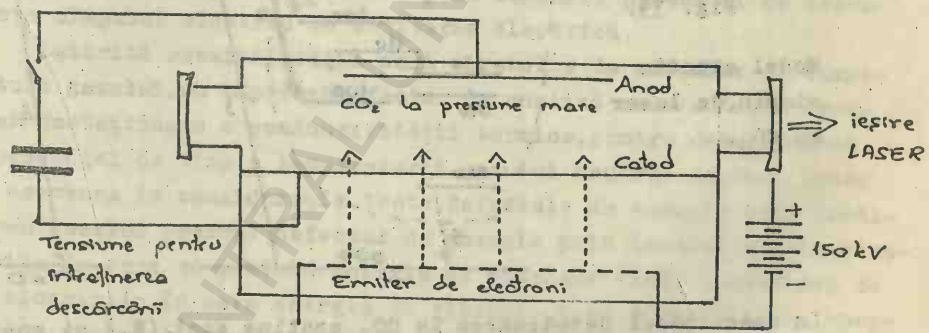


Fig. 38. Laser cu CO_2 de presiune mare controlat cu fascicul electronic.

Se aplică tensiune înaltă între emiterul extern şi catodul din foiţă foarte subţire. Electronii energici produşi în felul acesta pătrund prin foiţă catodică şi produc ionizare bioxidul de carbon la presiune mare, cu aditivi. Tensiunea externă de susţinere este atunci aplicată pentru pomparea amestecului de gaz, preionizat . Valoarea lui $E/_N$ poate prin urmare fi stabilită pentru optimizarea eficienţei pompajului şi pentru a obţine putere la ieşirem maximă. Cu un astfel de dispozitiv s-au obţinut, după cum s-a precizat mai sus, energii ale laserului cu CO_2 de 2000 joule pe puls.

4.4. Model cinetic de laser

Informaţiile discutate anterior despre ratele de excitare şi relaxare pot fi combinate într-un simplu model cinetic ce poate fi folosit pentru a da o prezicere foarte exactă asupra populării nivelelor laser, cîştigului şi puterii de ieşire.

Caracteristicile fundamentale ale modelului cinetic ce urmează a fi prezentat rezidă în faptul că fiecare mod de vibraţie al moleculelor poate fi considerat în echilibru Boltzmann local la temperatura proprie de vibraţie, iar modurile de vibraţie interacţionează între ele prin ciocniri şi prin emisie şi absorbţie fotonică. Acest model elaborat încă din 1967 [49], este schiţat pe figura 39, de maniera folosită de De Maria în 1973

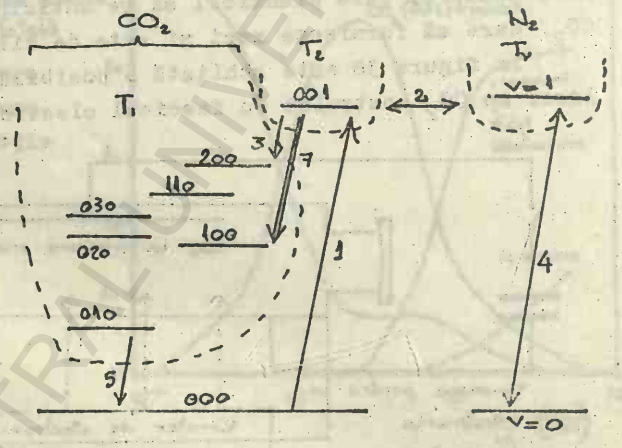


Fig. 39.

Model cinetic simplu, de laser cu CO_2.

In acest model descărcarea în CO_2 conţine azot (N_2) şi poate fi descrisă prin trei temperaturi de vibraţie:

T_1- temperatura deformării simetrice şi a modului de legătură (nivelul inferior laser); T_2 temperatura deformării asimetrice (nivelul laser superior) şi

T_v -temperatura de vibraţie a azotului.

Procesele mai importante care apar în laser, în acest model, sînt următoarele:

1 - Excitarea electronică prin ciocniri şi dezexcitarea nivelului laser superior.

2 - Schimbul de energie de vibraţie între N_2 şi CO_2.

3 - Transfer prin ciocniri de energie între

deformarea asimetrică şi modurile de legătură.

4.- Excitarea şi dezexcitarea prin ciocniri electronice a azotului.

5.- Excitarea şi dezexcitarea prin ciocniri a modurilor de legătură.

6.- Emisia spontană de pe nivelul laser superior.

7.- Emisie şi absorbţie laser la 10,6 μm.

Folosind acest model se poate obţine o sensibilitate relativ bună a dependenţei performanţei laserilor de condiţii.

Vor fi examinate pe scurt unele concluzii ce se degajă din unele investigări experimentale relativ recente [50] ,care folosesc acest model pentru analizarea unui laser pulsat cu CO_2 la presiune mare,ţinînd seama şi de efectele fluxului uniform de gaz,utilizat în vederea răcirii gazului,de efectele aditivilor constînd din vapori de apă,în proporţie de 0,4%, de dependenţa de temperatură a mecanismului de relaxare prin ciocniri precum şi de dependenţa cîmpului electric de excitarea electrică.

Datorită sensibilităţii mari a ratelor de ciocnire de temperatura gazului,un important factor de analiză este soluţia ecuaţiei nestaţionare a conductivităţii termice,pentru determinarea dependenţei de timp a temperaturii gazului neutru. Au fost luate de asemenea în consideraţie toate defectele de energie prin încălzirea gazului precum: defectul de energie prin încălzire prin ciocnirile în care se schimbă energia de vibraţie (V-V),încălzirea de la ciocnirile în care energia de vibraţie este convertită în energie de translaţie prin relaxare pe starea fundamentală (V-T)precum şi încălzirea prin descărcare electrică. In laserii cu CO_2 cu un amestec gazos CO_2: N_2: He = 1:2:3, ciocnirile (V-V) ale moleculelor contribuie cu aproximativ 10% din încălzirea totală,în timp ce încălzirea (V-T) poate contribui cu 40-80 %,depinzînd dacă acţiunea laser apare sau nu. Un alt factor important este acela că o fracţiune semnificativă din energia care merge în excitarea electronică se poate relaxa înpoi şi cauza încălzirea gazului. Revenind la figura 37 se constată că la laserul cu CO_2 lucrînd la valori mici ale parametrului $E/_N$,controlat cu fascicul electronic,numai o fracţiune neglijabilă de energie merge în excitare electronică; prin urmare ultimul efect remarcat,poate fi ignorat aici.

Pentru operaţia de autoîntreţinere în laserul menţionat mai sus,la presiunea totală de 600 torr,parametrul $E/_N = 4,75 \times 10^{-20}$ V.m^2

La această valoare, aproximativ 31% din energie merge în excitare electronică şi dacă toată această energie este convertită în încălzirea gazului, mai mult decît fluxul fotonic, cîştigul laserului poate să scadă cu valori semnificative.

Pe figura 4o se compară investigările teoretice şi experimentale privind comportarea temperaturii gazului în funcţie de timp, pentru diferite fracţiuni presupuse, ξ, a energiei electronilor, care este convertită în energie termică [5o].

De reţinut că pulsul de descărcare începe la 3oo ns şi sfîrşeşte la 3 μs. Cîştigul, măsurat şi calculat, se compară pe figura 41. Un acord foarte bun cu experimentul, se găseşte cînd se presupune că 2o% din energia electronică este convertită în încălzirea gazului.

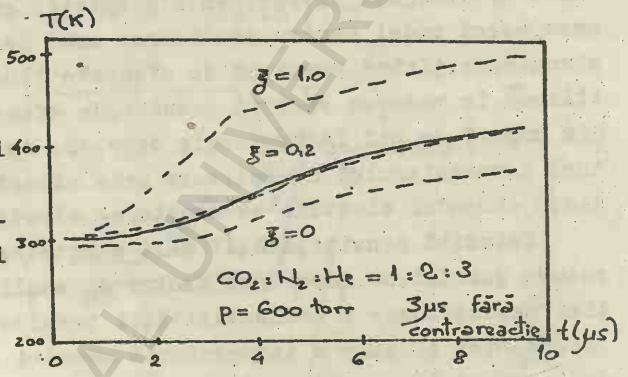


Fig.4o. Temperatura gazului în funcţie de timp pentru diferite valori ale încălzirii electronice.

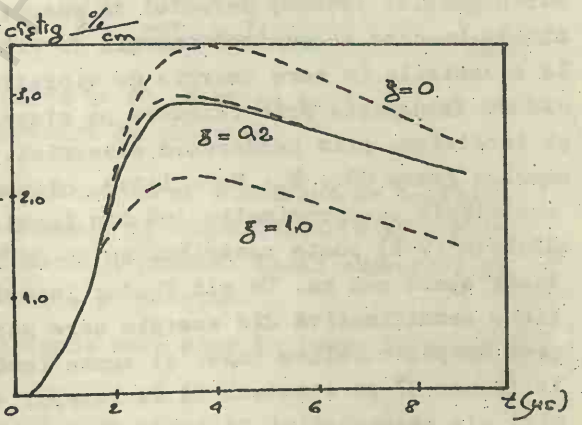


Fig.41. Semnal mic de cîştig în funcţie de timp, pentru diferite valori ale încălzirii electronice a gazului.

Cînd ecuaţiile se rezolvă ţinîndu-se seama şi de prezenţa unor oglinzi ca sisteme de contrareacţie şi acţiunea de stimulare radi-

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

antă începe, apar unele schimbări interesante în comportarea prezentată în secvenţele precedente.

Din figura 42 rezultă o schimbare în dependenţa de timp a temperaturii gazului.

In datele prezentate pe figura 42 se constată că acţiunea laser (cu oglinzi) începe la 1 μs şi se destramă uşor, după 3 μs. Cînd apare acţiune laser, modul CO_2(ool) este cuplat radiativ la modul CO_2(loo).

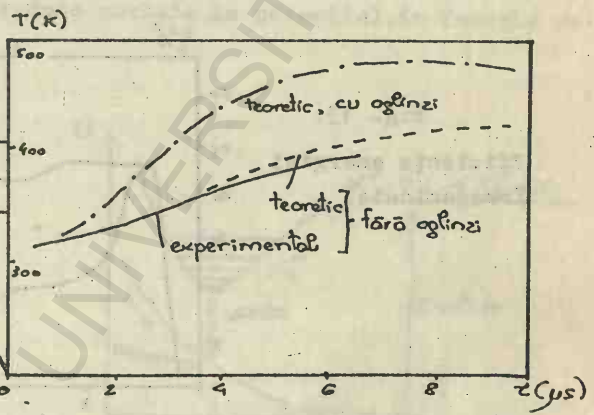


Fig. 42. Comportarea teoretică şi experimentală a temperaturii gazului.

Creşterea temperaturii provine din creşterea relaxării V - T a modului de legătură [illegible] al moleculei de CO_2. Eventual temperatura gazului pentru cazul acţiunii laser, ar fi mai mică decît pentru cazul absenţei acţiunii laser, deoarece o parte din energia care încălzeşte gazul se pierde prin radiaţie laser.

Din studiul comparat al variaţiei temporale a temperaturii de vibraţie, cu acţiune laser şi fără acţiune laser, se poate constata că acţiunea laser, „răceşte" semnificativ atît modurile de vibraţie ale azotului cît şi nivelele superioare ale moleculei de CO_2, datorită cuplării sale slabe [50].

Un factor de o deosebită importanţă este eficienţa totală a laserului. Pe figura 43 se arată calculul eficienţei energiei înmagazinate pentru sistemul laser cu CO_2 din discuţie. Prin eficienţă se înţelege aici procentajul din energia de intrare înmagazinată în nivelele de vibraţie ale moleculei de azot şi în cele superioare ale moleculei de CO_2 şi prin urmare extractibilă ca energie laser. Se poate uşor constata că sînt posibile eficienţe de aproximativ 25% iar în absenţa acţiunii laser energia rămîne disponibilă pentru o perioadă de timp considerabilă. Cînd apare

secţiune laser o parte din această energie este furnizată pe radiaţie laser şi,după cum era de aşteptat energia înmagazinată scade. Figurile de eficienţă prezentate erau de aşteptat şi din reprezentările din figura 37 din care rezultă că 5o-8o% din energia electrică se distribuie pe nivelele laser superioare,plus nivelele de vibraţie ale azotului.

Eficienţa cuantică a tranziţiei ce dă CO_2 λ 1o,6 μm este de 41%, prin urmare 2o-35 % din energia electrică totală ar fi disponibilă pentru conversie în energie optică. Valorile experimentale tipice se dispun în domeniul 1o-2o %.

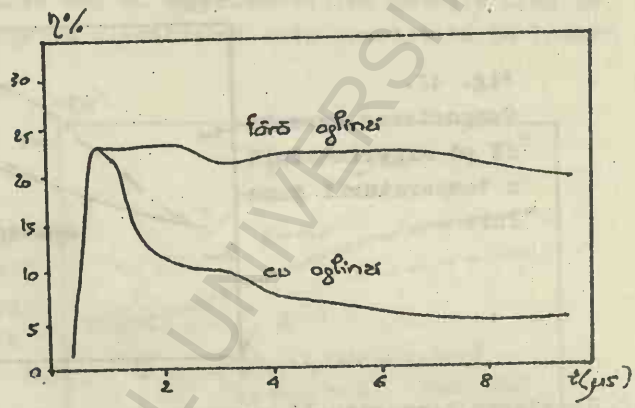


Fig. 43.
Eficienţa energiei înmagazinate.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5. LASERI CU EXCIMERI

In scopul obţinerii unor laseri de mare eficienţă şi de mare putere,în ultimii ani s-a trecut la un studiu extensiv al laserilor cu excimeri. Caracteristica distinctivă a moleculelor folosite în aceşti laseri este aceea că moleculele există numai într-o configuraţie excitată; molecula ca atare în stare fundamentală nu poate exista. Structura moleculară de bază poate fi urmărită pe figura 44 în care sînt redate curbele de potenţial,în funcţie de separarea internucleară r

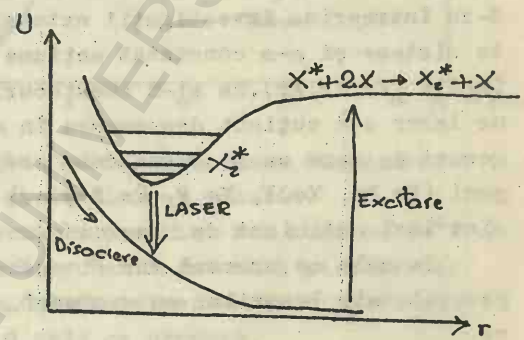


Fig.44.
Structura moleculară de bază pentru excimeri.

Intr-un astfel de sistem este posibilă obţinerea unei inversii de populaţie între speciile moleculare excitate şi starea fundamentală a speciilor moleculare instabile. Unele implicaţii importante ale unor astfel de sisteme sînt următoarele:

Deoarece tranziţia se produce între o stare moleculară legată şi o stare moleculară liberă (legat-liber) acţiunea laser se poate obţine pe un domeniu larg de pompaj.

Din cauza lărgimii profilului liniei de pompaj se obţine o puternică înmagazinare de energie pe starea superioară.

Deoarece tranziţia apare de pe o stare moleculară coborîtă pe una din apropierea stării fundamentale eficienţa va fi foarte mare.

După cum rezultă din figura 44 deoarece starea fundamentală a moleculelor se materializează aproape în întregime în stare atomică,excitarea poate să apară de pe o stare fundamentală a atomului pe o stare coborîtă a acestuia. Molecula excitată se realizează prin asociere,la ciocnirea a trei corpuri,după schema de reacţie:

$$X^* + 2\,X \longrightarrow X_2^* + X \qquad (85)$$

Evident, cu cît presiunea este mai mare, cu atît este mai rapid procesul de conversie, şi cu atît este mai mare rata de pompaj pe nivelul superior laser. Odată ce excimerii sînt formaţi în număr suficient de mare, apare emisie stimulată, iar moleculele excitate se relaxează radiativ pe starea fundamentală. Starea fundamentală moleculară, creată pe partea repulsivă a curbei de potenţial, este instabilă şi-n felul acesta se disociază rapid în sisteme atomice pe starea fundamentală. Din cauza importanţei fenomenelor de asociere şi disociere, în aceste sisteme, adesea laserii cu excimeri sînt denumiţi laseri de asociere şi de disociere. Pot fi realizate multe sisteme în care se pot produce tranziţii legat-liber ca: moleculele de gaze rare, molecule metalice ca Hg_2 şi Cd_2, molecule compuse din gaze rare şi alcaline şi molecule din gaze rare şi halogeni. S-au întreprins investigaţii extensive în cele mai multe din aceste sisteme şi s-a constatat acţiune laser în gaze rare la presiune înaltă (Xe, Kr, Ar), ca şi-n amestecuri de gaze nobile (Ar/Xe). Acţiune laser s-a obţinut deasemenea în molecule compuse din diferite genuri de gaze ca Xe O_3 sau cele compuse din gaze nobile şi halogeni (Xe Br, XeCl, Xe F, Kr F ş.a.) Multe din aceste sisteme nu sînt încă suficient de bine cunoscute.

In cele ce urmează vor fi prezentate succint caracteristicile generale ale laserilor cu excimeri, care au devenit deocamdată clare.

5.1 Excimeri cu gaze rare.

Din studiile întreprinse asupra gazelor rare grele, s-a constatat că acestea şi-n particular xenonul, posedă o structură moleculară similară celei arătată în figura 44 , susceptibile pentru acţiuni laser [51] .Cu un fascicul de electroni la 700 keV şi-n densitate de curent de pînă la 300 A/cm^2, folosit pentru excitarea xenonului lichid, s-a obţinut emisie stimulată la 1760 Å [52] . Emisie stimulată la xenon gazos sub presiune mare 10^3 - 2x 10^4 torr, cu fasciculul electronic, s-a obţinut şi pe lungimea de undă λ = 1730 Å [53-55] .Laseri cu excimeri s-au obţinut deasemenea pe crypton pur, la Kr I λ 1457 Å şi în amestec xenon-argon, pe linia xenonului [57] . Pe xenon, la presiune mare s-a obţinut deasemenea şi emisie de superradianţă [56] .

Pe figura 45 se arată confruntarea între reprezentarea teoretică şi experimentală a eficienţei în funcţie de presiune, la lase-

rii care se obţin prin excitare cu fascicul electronic accelerat la 1,5 MeV a xenonului [55]. Curba teoretică presupune că 6,2% din energia de intrare se emite prin radiaţia laser dată de Xe_2^*.

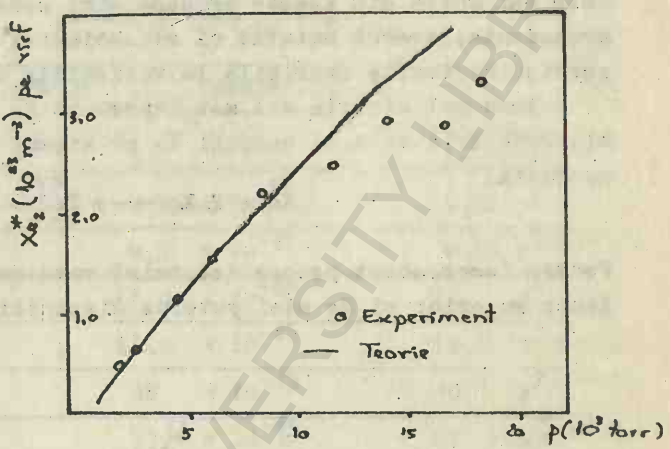


Fig. 45.

Densitatea pe vîrf a moleculelor de xenon excitate, care radiază în VUV, în funcţie de presiunea gazului [55].

In linii mari, 75% din energia fasciculului este înmagazinată în gaz prin ionizare, excitare şi încălzirea gazului.

Din figura 45 se poate vedea că la presiuni mai mari de 10^4 torr, eficienţa începe să descrească, probabil datorită pierderilor cauzate de captarea prin ciocniri, fotoionizare, sau prin ciocniri excimer-excimer, cum se va vedea în cele ce urmează.

Pe cale experimentală este posibil să se stabilească un model rezonabil pentru descrierea proceselor de excitare şi dezexcitare în laserul cu xenon. Deoarece acţiune laser apare în „afterglow", ca şi pe durata pulsului de excitare cu fascicul electronic, trebuie inclus rolul important jucat de recombinare, ca şi excitarea directă în procesul de formare a excimerilor. Figura 46 redă diagrama nivelelor de energie cuprinzînd stările cel mai mult implicate. Ne vom referi pe scurt la procesele cinetice care pot prezenta o importanţă deosebită [58, 59].

Se disting două tipuri de procese importante pentru aducerea xenonului pe starea excitată Xe şi anume:

- Procesele de excitare directă : $e + Xe \longrightarrow Xe^* + e$ (86)

- Procesele de recombinare, care la rîndul lor pot consta din :
  - ionizare $e + Xe \longrightarrow Xe^+ + e + e$ (87)
  - conversie ionică $Xe^+ + 2\,Xe \longrightarrow Xe2^+ + Xe$ (88)
  - recombinare disociativă $e + Xe2^+ \longrightarrow Xe + Xe^{**}$, (89)

şi în consecinţă :

- dezexcitare radiativă $Xe^{**} \longrightarrow Xe^{*} + h\nu$ (90)

sau - dezexcitare prin ciocniri $Xe^{**} + Xe \longrightarrow Xe_2^{**} \longrightarrow Xe^{*} + Xe + h\nu$ (91)

Cele mai multe din aceste procese sînt cunoscute din secţiunile precedente; trebuie amintit că recombinarea disociativă, este, în particular, foarte sensibilă la variaţiile de temperatură.

Procesul cinetic cel mai important de considerat este, probabil conversia de trei corpuri de pe atomul excitat, pe molecula excitată:

$$Xe^{*} + 2\,Xe \longrightarrow Xe_2^{**} + Xe \qquad (92)$$

Pentru laser, acest proces determină rata de pompaj pentru nivelul laser superior şi de aici puterea disponibilă.

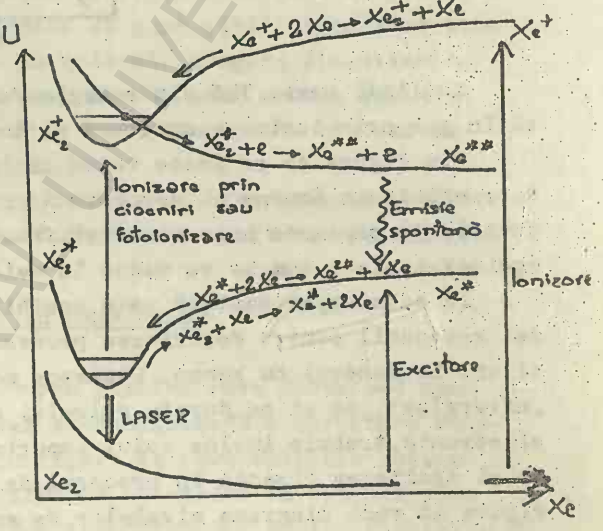


Fig. 46

Structura nivelelor de energie pentru sistemul Xe şi procesele cinetice importante pentru laserul cu Xe_2^{*}

Deoarece acesta este un proces de trei corpuri efectul apare dependent de creşterea presiunii lucru care, după observaţiile anterioare este şi de dorit. Cîteva exemple numerice de coeficienţi de conversie prin ciocniri de trei corpuri în gaze rare, pot fi urmărite în tabelul VII [60 - 62]

Se constată o variaţie remarcabilă în valorile coeficienţilor măsuraţi pentru reacţia:

$$Xe^{*} + 2\,Xe \longrightarrow Xe_2^{*} + Xe$$

variaţie care poate fi atribuită, în parte, diferitelor aproximaţii făcute în timpul măsurătorilor.

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABELUL VII

Coeficienţi de conversie prin ciocniri de trei corpuri, pentru gazele rare dimere excitate: $X^* + 2X \longrightarrow X_2^* + X$

Speciile atomice excitate X^*	Coeficienţii	
	$m^6.s^{-1}$	s^{-1} (presiunea în torr)
He (2^3 S)	$0,25 \times 10^{-45}$	$0,31\ p^2$
Ne ($1s_5$)	$0,5 \times 10^{-45}$	$0,63\ p^2$
Ar ($1s_5$)	$17,00 \times 10^{-45}$	$21\ p^2$
Ar ($1s_3$)	$11,4 \times 10^{-45}$	$14\ p^2$
Kr ($1s_5$)	38×10^{-45}	$48\ p^2$
Kr ($1s_3$)	$53,6 \times 10^{-45}$	$67\ p^2$
Xe	$(17-78) \times 10^{-45}$	$(21-97)\ p^2$

Această diferenţă se poate datora deasemenea faptului că există două stări electronice ale xenonului molecular (Xe_2^*), $^1\Sigma$ şi $^3\Sigma$, care trebuie să fie luate în consideraţie. Măsurătorile speciale destinate [63] dau, corespunzător acestor stări valorile:

$$Xe^* + 2\,Xe \longrightarrow Xe_2^*\ (^1\Sigma) + Xe\ ,\ R = 17 \times 10^{-45} m^6 s^{-1} \quad (93)$$

$$Xe^* + 2\,Xe \longrightarrow Xe_2^*\ (^3\Sigma) + Xe\ ,\ R = 30 \times 10^{-45} m^6 s^{-1} \quad (94)$$

Laseri cu excimeri cu xenon s-au obţinut şi-n amestecuri de xenon, cu diferite gaze nobile [62 , 64-65] prin reacţii de forma: $Xe^* + Xe + M \longrightarrow Xe_2^* + M$ (95)

Cîteva valori ale coeficienţilor de conversie prin ciocniri de trei corpuri în amestecuri binare de gaze nobile pot fi urmărite pe tabelul VIII

TABELUL VIII

Rata de conversie prin trei corpuri pentru atomii excitaţi de xenon, cu starea fundamentală a atomului de xenon plus un atom de gaz rar M.

Atomul de gaz rar	Coeficienţii R de conversie ($m^6 s^{-1}$)
He	$14 - 17 \times 10^{-45}$
Ne	18×10^{-45}

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Atomul de gaz rar	Coeficienţii R de conversie($m^6 s^{-1}$)
Ar	(23 - 28) x 10^{-45}
Kr	47 x 10^{-45}

La temperaturi mai mari este posibil, bineînţeles, şi procesul invers:

$$Xe_2^* + Xe \longrightarrow Xe^* + 2\,Xe$$

Ratele de echilibru depind de energia de legătură a moleculei excitate şi pot fi deduse din argumentele echilibrului de detaliu, dacă constanta de echilibru pentru moleculă este cunoscută [66].

Odată formată molecula excitată, emisia stimulată şi cîştigul optic sînt posibile. In acest caz, timpii de viaţă radiativi ai stărilor de singlet şi de triplet sînt foarte diferiţi [67]. Astfel, pentru

$$Xe_2^*(^1\Sigma) \longrightarrow 2Xe + h\nu \qquad \tau = 6{,}2 \cdot 10^{-9}\,s \tag{96}$$

iar pentru

$$Xe_2^*(^3\Sigma) \longrightarrow 2Xe + h\nu \qquad \tau = 1 \cdot 10^{-7}\,s \tag{97}$$

S-a găsit deasemenea că există o puternică cuplare neutrală prin ciocniri între aceste stări, redată de relaţia

$$Xe_2^*(^3\Sigma) + Xe \underset{R_i}{\overset{R_d}{\rightleftarrows}} Xe_2^*(^1\Sigma) + Xe \tag{98}$$

unde $R_d = 1{,}25 \pm 0{,}68 \times 10^{-19}\ m^3 \cdot s^{-1}$

şi $R_i = 6{,}6 \pm 1{,}8 \times 10^{-21}\ m \cdot s^{-1}$

Similar, ciocnirile prin electroni pot converti tripleţi în singleţi, sub forma:

$$Xe_2^*(^3\Sigma) + e \longrightarrow Xe_2^*(^1\Sigma) + e \tag{99}$$

cu un coeficient al ratei de

$$R = (1{,}9 \pm 0{,}5) \times 10^{-12} m^3 \cdot s^{-1}$$

Diferenţa mare în timpii radiativi şi de aici în cîştigul optic pe cele două stări moleculare determină tratarea separată în orice analiză cuprinzătoare a laserului cu xenon a celor două stări iar termenul de cuplare prin ciocniri luat în consideraţie. Importanţa diferenţei în cîştigul optic devine evidentă în

special cînd se ia în consideraţie absorbţia optică datorată fotoionizării.

Deoarece acţiune laser apare la 1730 Å, fotonii posedă suficientă energie pentru fotoionizarea moleculelor, după reacţia

$$Xe_2^* + h\nu \longrightarrow Xe_2^+ + e \qquad (100)$$

cu o secţiune eficace $Q_f = 1{,}9 \times 10^{-22} m^2$

Acest lucru poate conduce la o substanţială pierdere optică deoarece secţiunea eficace de stimulare a stării $^2\Sigma_u$ este $Q_2 = 1 \times 10^{-22}\ m^2$, iar secţiunea eficace pentru emisie stimulată de pe starea $^1\Sigma_u$ este $Q_1 = 1{,}5 \times 10^{-21}\ m^2$. Aceasta înseamnă că numai starea $^1\Sigma_u$ prezintă un cîştig optic net.

Acesta ar constitui un prim factor limitator al laserului cu xenon la presiune mare, unde producţia de tripleţi este favorizată [a se vedea (98)] iar densităţile electronilor sînt mai puţin efective în menţinerea unui echilibru în densităţi de singleţi şi tripleţi, potrivit greutăţilor lor statistice.

Mai sînt încă trei procese fundamentale care joacă un rol important în limitarea puterii posibile, precum: ionizarea prin ciocniri electronice, captarea prin xenon atomic şi ciocnirile dintre stările excitate. Ionizarea prin ciocniri electronice:

$$Xe^* + e \xrightarrow{\text{puţină}} Xe^+ + e + e \qquad (101)$$

necesită energie electronică, încît poate fi foarte importantă într-o descărcare electrică activă şi probabil în „afterglow", exceptînd cazul cînd energia electronilor descreşte rapid în timp.

Coeficienţii pentru aceste procese nu sînt bine cunoscuţi, dar pot fi rezonabil de bine estimaţi. Captarea prin ciocniri de către xenonul atomic

$$Xe_2^* + Xe \longrightarrow \text{diverse produse}, \qquad (102)$$

s-a găsit să aibă o secţiune eficace de $Q = 3{,}3 \times 10^{-22}\ m^2$. Procesul de dezexcitare prin ciocnire excimer-excimer

$$Xe_2^* + Xe_2^* \longrightarrow Xe_2^+ + e + 2\,Xe \qquad (103)$$

prezintă coeficienţi de valori diferite, adică secţiuni eficace diferite, în funcţie de tratarea sau nu separată a celor două multiplicităţi ale Xe [68 -69].

Distrugerea moleculelor excitate prin ciocniri excimer-excimer prezintă o limitare foarte serioasă a laserului cu xenon şi dacă densitatea Xe_2^* este limitată la aproximativ $10^{23}\ m^{-3}$ (fig.45)

atunci aceasta va limita densitatea de energie la aproximativ 25o J/l pentru acest laser şi va restricţiona folosirea acestui laser ca o sursă de energii mari. Cercetările privind modelarea densităţii excimerilor la presiuni mari [58, 63], au dat rezultate în bună concordanţă cu experienţa.

Se impune totuşi precauţie foarte mare în modelarea sistemelor în care toate procesele de rată nu sînt bine cunoscute. Buna concordanţă cu experimentul este încurajatoare, dar aceasta nu înseamnă numaidecît că modelul este corect. Nu este neîntîlnit faptul să existe o largă potrivire a coeficienţilor cu datele experimentale. Un astfel de model este probabil, în cel mai bun caz un indicator că poţi fi pe un drum bun.

5.2. Excimeri cu gaz rar-monohalogen.

Acţiune laser s-a observat şi pe tranziţii $\Sigma - \Sigma$ într-un număr considerabil de sisteme gaz rar-monohalogen. Printre acestea pot fi menţionate:

Xe Br la 2818 Å [7o]

Xe Cl la 3o8o Å şi KrF la 249o Å [71],

Xe F la 3511, 3531 [72-73], Ar F la 1933 Å [74]

Kr Cl la 222o Å [75,76], Ar Cl la 175o Å [77] ş.a.

Structura moleculară a acestor sisteme este similară aceleia a sistemului laser cu Xe_2, aşa cum se vede pe figura 47, care se referă la sistemul Kr F. [78]

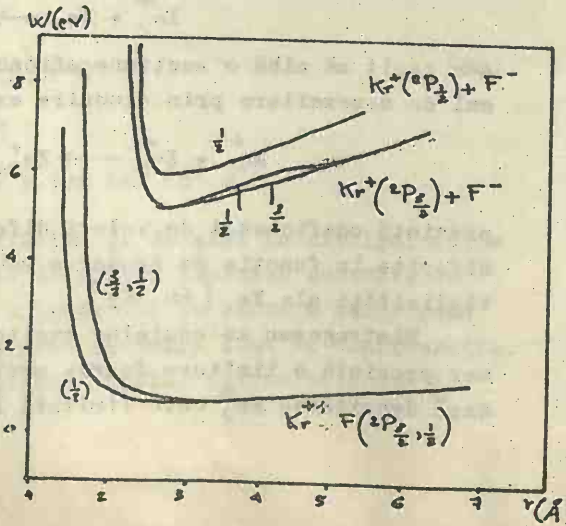


Fig. 47. Curbele de energie potenţială pentru stările electronice inferioare ale Kr.F

Faptul deosebit care trebuie subliniat aci este acela că molecula excitată are o importantă energie de legătură, încît aceasta poate să rămînă stabilă.

Investigări extensive asupra laserilor cu gaz ramalogen s-au produs mai ales în ultimii ani, cu o atenţie concentrată pe sistemele de laseri cu XeF şi KrF la care eficienţele totale atingeau 1o % iar puterea de aproximativ 12 joules/litru.

Deşi nu toate aspectele acestor sisteme sînt complet înţelese majoritatea proceselor se pare să fie destul de bine definite [79-81] .Majoritatea proceselor cinetice în laserii cu KrF, de exemplu, poate fi restrînsă în două mari clasificări:

a) sistemele pure pompate cu fascicul electronic unde recombinarea ion negativ-ion pozitiv constituie mecanismul de pompare dominant şi

b) sistemele pompate prin descărcări electrice în gaze, unde reacţiile metastabile cu compuşii rezultaţi ai fluorului (reacţii harpon) constituie mecanismele dominante de pompare.

In laseri de KrF pompaţi cu fascicul electronic, amestecul tipic de gaz va consta din 9o% Ar, mai puţin de 1o% Kr şi aproximativ o,5% F_2 la presiunea de 1 la 3 atmosfere. Electronii interacţionează cu majoritatea atomilor de argon, pentru a se produce ioni atomici după reacţia.

$$e(\text{iuţi}) + Ar \longrightarrow Ar^+ + e + e \qquad (1o4)$$

Electronii secundari reci se ataşează şi formează ioni negativi

$$e(\text{lent}) + F_2 \longrightarrow F^- + F \qquad (1o5)$$

Recombinarea ion-ion, prin intermediul stărilor atomice se produce după reacţia:

$$Ar^+ + F^- \longrightarrow Ar\,F^* \quad (R = 1o^{-12} m^3/s), \quad (1o6)$$

iar prin intermediul stărilor moleculare

$$Ar^+ + 2Ar \longrightarrow Ar_2^+ + Ar\,, \quad (1o7)$$

prin reacţia

$$Ar_2^+ + F^- \longrightarrow ArF^* + Ar \quad (R = 1o^{-12} m^3/s) \qquad (1o8)$$

Molecula excitată ArF poate apoi să conducă la formarea moleculei de fluorură de cripten excitată ($Kr\,F^*$):

$$Ar\,F^* + Kr \longrightarrow KrF^* + Ar \quad (R = 1,61o^{-15}\ m^3/s) \qquad (1o9)$$

Molecula excitată KrF se poate forma şi prin intermediul sistemului atomic al criptonului, în felul următor:

$$Ar_2^+ + Kr \longrightarrow Kr^+ + Ar_2 \quad (R = 7,5 \times 10^{-16}\ m^3/s) \qquad (110)$$

$$Kr^+ + F^- \longrightarrow Kr\,F^* \quad (R = 10^{-12}\ m^3/s\ , \qquad (111)$$

sau

$$Kr_2^+ + F^- \longrightarrow Kr\,F^* + Kr \quad (R = 10^{-12} m^3/s) \qquad (112)$$

In laserii de KrF, pompaţi în descărcări electrice în gaze, speciile metastabile de Ar şi Kr sînt produse cu o eficienţă mult mai mare decît ionii, prin mecanismele:

$$e + Ar \longrightarrow Ar_M^* \qquad (113)$$

$$e + Kr \longrightarrow KrM^* \qquad (114)$$

Molecula de fluorură de argon excitată ($Ar\,F^*$) se produce atunci prin reacţia harpon

$$ArM^* + F2 \longrightarrow ArF^* + F \quad (R = 7,5 \times 10^{-16} m^3/s) \qquad (115)$$

iar ArF^* reacţionînd cu criptonul dă $Kr\,F^*$ prin mecanismul:

$$Ar\,F^* + Kr \longrightarrow Kr\,F^* + Ar \qquad (116)$$

In mod asemănător atomii metastabili de cripton se supun reacţiei harpon.

$$KrM^* + F_2 \longrightarrow Kr\,F^* + F \quad (R = 7,2 \times 10^{-16}\ m^3/s \qquad (117)$$

Ca mai înainte, se pot forma şi ioni negativi prin ataşarea electronilor lenţi:

$$e + F_2 \longrightarrow F^- + F \qquad (118)$$

şi moleculele de fluorură de cripton excitate se pot forma şi pe canalul ionic, deşi în laserii pompaţi în descărcări în gaze, canalul interacţiei cu metastabilii este dominant.

Procesele limitatoare importante la laserul cu KrF implică stingeri (dezexcitări) prin ciocniri şi fotoabsorbţia. Să luăm întîi în consideraţie reacţiile de stingere. Moleculele excitate de fluorură de cripton sînt stinse prin ciocniri de către toţi constituienţii importanţi ai descărcării electrice în gaz. Dezexcitarea prin ciocnirea cu molecula de fluor (F_2), după reacţia:

$$Kr\,F^* + F_2 \longrightarrow \text{produse iniţiale} \quad (R = 7,8 \times 10^{-16} m^3/s \qquad (119)$$

este foarte importantă, adeseori comparabilă cu pierderile prin emisie spontană. Acest lucru presupune folosirea în concentraţii reduse a moleculelor de fluor donoare, fapt care la rîndul său limitează numărul moleculelor excitate care se pot forma. F_2 dezexcită deasemenea molecula de fluorură de argon ($Ar F^*$)

$$Ar F^* + F_2 \longrightarrow \text{produse iniţiale} (R = 1{,}9 \times 10^{-15} m^3/s) \quad (120)$$

Alte procese de pierderi semnificative implică dezexcitarea prin gaze rare

$$KrF^* + 2\,Ar \longrightarrow \text{produse iniţiale} (R = 7 \times 10^{-44} m^6/s) \quad (121)$$

şi formarea de trimeri prin ciocniri de trei corpuri

$$KrF^* + Kr + M \longrightarrow Kr_2F^* + M \quad (R = 6{,}5 \times 10^{-43} m^6/s) \quad (122)$$

unde del de al treilea corp poate fi argonul sau criptonul.

Secţiunea eficace de emisie stimulată pentru KrF^* este destul de mare, avînd valoarea

$$Q_{\nu} = 2{,}5 \times 10^{-20}\ m^2$$

Nu poate fi neglijată, însă, absorbţia de către unii componenţi ai descărcării chiar la radiaţia laser. Primele efecte care apar sînt fotodisocierea moleculei de fluor, fotodetaşarea ionului negativ atomic şi fotodisocierea moleculei Kr_2F^*

Secţiunile eficace de fotoabsorbţie pentru aceste componente la lungimea de undă a laserului cu Kr F sînt:

$$F^- \longrightarrow Q = 5{,}6 \times 10^{-22}\ m^2$$
$$Kr_2F^* \longrightarrow Q = 1{,}6 \times 10^{-22}\ m^2$$
$$F_2 \longrightarrow Q = 2 \times 10^{-24}\ m^2$$

Alte specii absorbante care nu prezintă un efect net de prea mare importanţă sînt:

$$Kr_2^+ \longleftrightarrow Q = 1{,}6 \times 10^{-22}\ m^2$$
$$Ar_2^+ \longleftrightarrow Q = 1{,}3 \times 10^{-21}\ m^2$$

precum şi atomii de argon şi de cripton excitaţi pe nivele înalte

$$Ar^{**}, Kr^{**} \longleftrightarrow Q = 6 \times 10^{-22}\ m^2$$

O metodă de înlăturare a pierderilor prin fotoabsorbţie este folosirea de fluoruri donoare ca NF_3, care nu absoarbe radiaţia laser dată de KrF. Totuşi fluorescenţă mare şi eficienţă laser ne

BCU IAŞI / CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

obţin încă folosind molecula de fluor, deoarece ionul atomic de cripton poate transfera sarcina sa trifluorurii de azot(NF_3), fapt care reduce rata de pompaj a moleculei excitate de fluorură de cripton. NF_3 va fi însă folositor în laserii cu fluorură de xenon.

Un aspect neplăcut la laserii cu gaze rare-monohalogene este faptul că descărcările conţinînd gaze electronegative (halogeni) tind să se contracte şi devin negative. Studiindu-se stabilitatea unei astfel de descărcări s-a stabilit că aceasta se poate realiza dacă rata de atagare depăşeşte de două ori rata de ionizare din mediu. Deoarece mecanismul dominant de ionizare este cel prin ciocniri electronice cu metastabilii de gaze rare, apare o altă limitare la astfel de laseri, deoarece o densitate mare de metastabili va conduce la o rată mare de ionizare în două trepte şi deci la instabilitate.

Deşi tabloul general al cinetiolii laserilor cu Xe F şi Kr F devine din ce în ce mai clar, totuşi unii dintre coeficienţii ratelor, potenţial importanţi, nu sînt cunoscuţi.

Prin domeniul spectral util în care generează şi eficienţa lor mare laserii cu gaz rar-monohalogeni constituie o problemă deschisă şi de mare perspectivă.

5.3. Laserii cu mercur-halogeni

Deşi nu sînt excimeri în sensul pur al cuvîntului ca cei cu Xe_2 sau KrF, investigările laserilor cu mercur-halogen fiind asemănare cu cele ale laserilor cu gaz rar-monohalogen, vor fi prezentate numai orientativ.

Acţiuni laser au fost observate cu următoarele sisteme moleculare: Hg Cl la 5576 Å şi 5583 A [82-83], Hg Br la 5o18 Å[84] şi HgI la 443o Å [85] .

In cercetările experimentale relativ recente [82, 84] şi [83] s-a folosit pompajul cu fascicul electronic pentru excitarea amestecului la presiune înaltă de Ar (85%) -Xe(11%)-Hg (2-4%)- - CCl_4 (o,2 - 1.1%) sau Ar (86,4%)-Xe (1o,8%)-Hg(2,o%)-HBr (o,8%). Deasemenea s-a folosit o deccărcare electrică transversală cu fotopreionizare în ultraviolet, în heliu la presiune atmosferică cu aproximativ 1o% N2 şi grosiere 1 la 1o torr de Hg Cl_2, Hg Br_2 şi HgI_2, în scopul obţinerii acţiunii laser în cei trei halogeni [85] . Abordîndu-se alt procedeu experimental, s-a obţinut acţiune laser în Hg Cl cu o descărcare electrică controlată cu

fasciculul electronic de energie mare, într-un amestec de Ar la 1500 torr, Hg la 10 torr şi Cl_2 8 torr [86]

Un important mijloc de investigare pentru obţinerea de efect laser pe molecula de Hg Cl este acela de pompare fotolitică folosind emisia moleculei Xe_2 pentru iradierea amestecului de $HgCl_2$ cu heliu. Studiul laserilor cu mercur-halogen fiind într-o stare incipientă, nu pot fi prezentate încă procesele detaliate de excitare şi de dezexcitare. Aspecte concrete ale acestor procese pot fi surprinse numai în literatura curentă de specialitate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

C. LASERI CU MEDII ACTIVE SOLIDE, DIELECTRICE SI SEMICONDUCTOARE

CAPITOLUL VII

LASERI CU SOLID

1. Laserul cu rubin

Primul laser cu solid a fost cel cu rubin, realizat de Maiman în 1960. Unul din elementele principale ale unui laser cu rubin îl constituie un cilindru de rubin (Al_2O_3 care conţine o concentraţie masică de 0,05% crom introdus în combinaţia Cr_2O_3. Aluminiul şi oxigenul sînt inactivi în acest sistem; numai ionul de crom este activ laser. Concentraţia ionilor de crom la care se produce efectul este de aproximativ $1,62.10^{19}$ cm^{-3}.

Cristalul are o simetrie aproape cubică, cu o distorsiune în lungul unei diagonale. Din cauza acestei distorsiuni, simetria adevărată a rubinului este de tip romboedric. Axa sa de simetrie ternară este evident şi axă optică (axa c). Bara de rubin are în general un diametru cuprins între 0,5 cm şi 1 cm, iar lungimea de 2 la 10 cm. Feţele terminale trebuie să fie plane şi dispuse paralel între ele cu o foarte mare precizie. Una din feţe este complet reflectătoare, opacă, cealaltă parţial reflectă, parţial transmite. Bara de rubin este iluminată prin feţele laterale cu ajutorul unei lămpi cu proprietăţi speciale (flash). Durata de iluminare în laserul realizat de Maiman era de numai cîteva milisecunde, iar energia lămpii de 1000 la 2000 jouli. Schiţa de principiu a unui astfel de generator se poate urmări în figura 1.

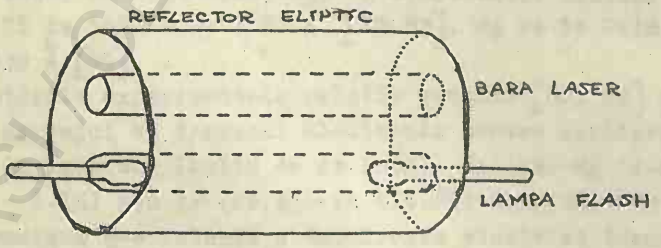


Fig.1

Cea mai mare parte din energia electrică a lămpii, furnizată mediului activ sub formă de radiaţie se transformă în căldură şi numai o mică fracţiune se transformă în energie luminoasă, albastră şi violetă. Rubinul transformă energia luminoasă absorbită într-un domeniu spec-

tral foarte larg (3800-6100 Å) într-o linie de emisie foarte fină($\Delta\lambda$=0,1 Å), aceea a ionului de crom Cr^{+3} λ 6943 Å (R_2), la temperatura ordinară a mediului înconjurător. Dacă rubinul se răceşte la 77°K, radiaţia emisă se dispune la λ 6934 Å (R_1) [1]. Radiaţia cu un foarte mare grad de coerenţă, astfel obţinută, după un stadiu preliminar de apariţie a unor radiaţii de fluorescenţă a materialului, orientate în toate direcţiile posibile, iese din dispozitiv prin faţa parţial reflectătoare, sub formă de fascicul paralel. Variaţia lungimii de undă cu temperatura este una din cauzele de lărgire a liniei emise.

Durata de emisie laser, nu este în general decît de aproximativ 1 ms: în timpul acestui mic interval de emisie, cristalul are totuşi timp să se dilate considerabil. Lărgimea liniei de 0,1 Å observată în experienţele curente este determinată pe de o parte de variaţia frecvenţei pe timpul de observare, iar pe de altă parte de observarea simultană a mai multor moduri, care prezintă intervale de frecvenţă foarte mici pentru a putea fi separate [2] Numărul de moduri excitate şi lărgirea liniei fiecăruia din aceste moduri, depind de nivelul puterii de emisie şi de structura geometrică a cavităţii. Dacă nu se iau precauţii speciale, radiaţia laser constă din numeroase moduri emise sub formă de impulsuri de intensitate. Existenţa acestor moduri axiale a fost probată experimental; s-au putut separa cu un etalon Fabry-Perot [3] Analiza spectroscopică a fost confirmată şi completată şi prin urmărirea frecvenţei bătăilor între moduri. S-au putut amesteca într-un fotodetector diferite oscilaţii emise simultan [4-5]. Cu un laser cu rubin lung de 5,66 cm, s-au observat moduri separate la 1,5 GHz. Lărgimea liniei fiecăruia din ele variază cu temperatura şi cu excitarea rubinului; aceasta capătă valori între 3 şi 20 MHz. In ceea ce priveşte lărgimea spectrală totală a sursei laser ea este de ordinul a 5 GHz.

Structura spectrului seamănă cu cea a unui pieptene care ar avea dinţi numeroşi foarte fini. Insă pieptenele nu rămîne imobil el se deplasează în interiorul liniei naturale a rubinului de la un impuls la altul. Astfel de deplasări ale spectrului global nu pot fi găsite cu experienţe în care intervin modurile unui singur laser, căci diferenţa frecvenţelor este constantă în timpul acestei deplasări globale. Acest fenomen s-a pus în evidenţă cu ajutorul unor tehnici interferometrice folosind fotografia ultrarapidă [2,6,7]. In timpul unei emisii globale, constituită dintr-un

număr mare de impulsuri, frecvenţele se deplasează de o manieră monotonă din cauza variaţiei lungimii şi a indicelui de refracţie al rubinului cu temperatura; diagrama radiaţiei nu mai este fixă; se poate estima că aceasta rămîne aproape stabilă numai într-o fracţiune de microsecundă. Această instabilitate a diagramei radiaţiei face ca şi coerenţa de fază a radiaţiei să nu se menţină dela un impuls la altul.

Acest fenomen s-a constatat studiind reţeaua de interferenţă produsă de o fantă mică iluminată cu ajutorul unui laser cu rubin [8]. Cînd diferenţa de drum este mai mare de 3 metri, nu se pot obţine franje, ceea ce arată că faza rămîne aproape fixă numai într-un interval de timp de ordinul 0,1 μs.

Intensitatea şi frecvenţa de repetiţie a maximelor impulsurilor de lumină, depinde de temperatura rubinului. Apariţia maximelor impulsurilor este condiţionată de emisia stimulată astfel: cînd emisia stimulată are loc, tranziţiile pe nivelul inferior, se produc mai repede decît cele spre nivelul excitat.

Emisia stimulată va depopula deci nivelul excitat, pînă cînd caesta devine mai puţin populat decît nivelul fundamental.

Pe figure 2 se poate urmări conceperea proceselor de emisie stimulată şi de fluorescenţă, care au loc într-un rubin cînd în procesul de amplificare sînt implicate 3 nivele.

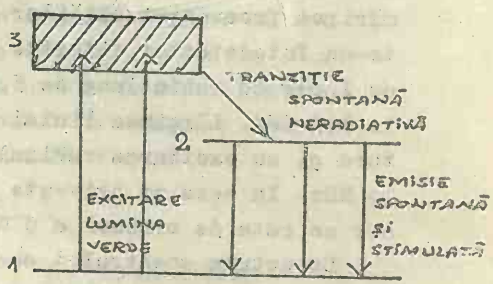


Fig.2. Reprezentarea unui laser cu solid cu 3 nivele.

1.a. Proprietăţi spectrale ale rubinului

Pentru descrierea radiaţiei de fluorescenţă şi emisiei laser am folosit numai diagrama de trei nivele reprezentată pe figura 2 Această diagramă este practică pentru înţelegerea fenomenologică a lucrurilor dar este prea simplificată pentru înţelegerea intimită-

ţii proceselor;deaceea vom descrie mai în detaliu aceste nivele de energie.

S-a precizat deja mai înainte că mediul activ laser este constituit de către ionii pozitivi de crom (Cr^{3+}).Ionul de crom are trei electroni d pe stratul său nesaturat. Starea fundamentală a ionului liber este descrisă prin simbolul spectroscopic 4F: el semnifică faptul că momentul unghiular orbital este L= 3 şi că spinul este $S = \frac{3}{2}$.

Indicele din stînga sus al simbolului se obţine cu relaţia $2S + 1 = 4$; multiplicitatea nivelului este dată de $(2S+1)(2L+1) = 28$. Prima stare excitată de deasupra nivelului fundamental al ionului de Cr^{+++},izolată,este caracterizată prin numerele cuantice L = 4, $S = \frac{1}{2}$ şi termenul ^2G. Multiplicitatea acestui grup de stări este 18.

In rubin,ionul de crom este supus unui cîmp cristalin de simetrie aproape octaedrică. Acest cîmp provoacă o separare a nivelelor degenerate ale ionului liber. Simetria cîmpului cristalin este aceea care determină felul în care se descompun nivelele şi care sînt degenerările care subistă; intensitatea cîmpului dă separarea între nivele noi şi nivelele ionului liber. Intensitatea acestui cîmp cristalin depinde de constantele reţelei,adică de distanţa de separare între atomii vecini în cristal.

Aplicînd teoria grupurilor,se poate arăta că într-un cîmp octaedric,nivelul fundamental al ionului de crom liber (Cr^{+3})se descompune în trei nivele. In general aceste nivele se notează $^4F_1$, $^4F_2$ şi $^4A_2$,iar multiplicităţile lor sînt respectiv 12, 12 şi 4. Notaţiile F_1,F_2 şi A_2,provin din teoria grupurilor; ele corespund reprezentării matriciale a grupului octaedric şi nu trebuie asociate cu valorile momentului unghiular orbital.

Cu această notaţie succintă,indicele 4 rămîne singura amintire a originii acestor trei nivele,el provenind dela termenul ^4F al nivelului fundamental al ionului liber. Nivelul următor ^2G se descompune în patru nivele pe care le notăm $^2A_1$;$^2F_1$,$^2F_2$ şi ^2E, ale căror multiplicităţi sînt respectiv 2,6,6 şi 4. Aici simbolurile A_1,F_1, F_2 şi E provin din teoria grupurilor; numai indicele 2 aminteşte de multiplicitatea 2 a nivelului G al ionului liber.

Unele nivele pe care le vom descrie prezintă un interes particular pentru funcţionarea laserului cu rubin. Pe figura 3 se poate urmări diagrama nivelelor energetice. Este de remarcat faptul că nivelul ^2E este încă descompus în două nivele foarte apro-

piate; cîmpul nu este chiar octaedric ci mai degrabă romboedric, de simetrie mai joasă. Cele două nivele ^2E au fiecare multiplicitatea 2. Intervalul lor nu este decît de 29 cm^{-1} iar populaţiile lor la echilibru termic sînt apropape egale.

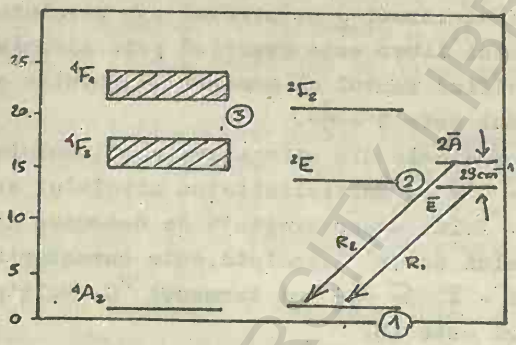


Fig.3

Diagrama nivelelor energetice ale ionului de crom în rubin.

Figura 4 redă proprietăţile rubinului roz în absorbţie: ele depind de direcţia propagării luminii în raport cu axa optică. Absorbţiile maxime corespund evident frecvenţelor centrale ale bandelor corespunzînd tranziţiilor posibile de pe figura 3. Lumina de fluorescenţă a rubinului se compune din două radiaţii K_1 şi K_2 (fig.3.), însă efectul laser nu se produce, în general, decît pe radiaţia R_1 (6943 Å), deoarece probabilitatea de tranziţie pentru această radiaţie şi este mai mare decît pentru radiaţia R_2.

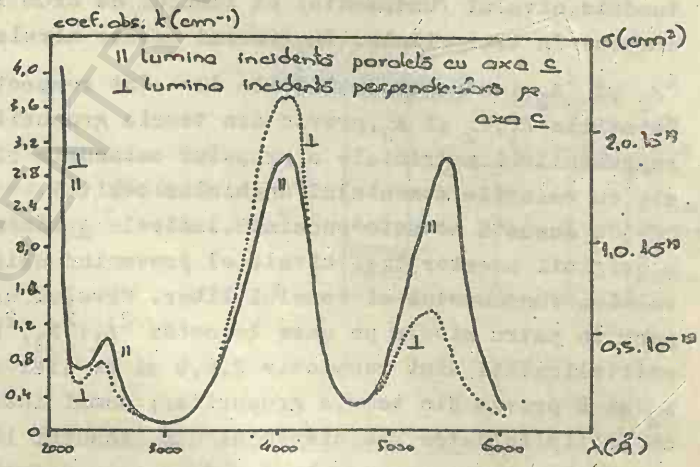


Fig. 4.

Spectrul de absorbţie al rubinului roz [9]

Cînd nivelul $^2E(\bar{E})$ este depopulat prin emisie stimulată, se produce un transfer rapid de energie de la nivelul ^2E $(\bar{A})$ pe nivelul $^2E(\bar{E})$; în acest fel, popularea nivelului superior $\bar{A}$ n-ajunge nicio-

dată să atingă valoarea necesară pentru ca să se producă efect laser pe nivelul $\bar{A}$. Raportul probabilităţilor de tranziţie corespunzătoare radiaţiilor R_1 şi R_2 este 7 sau 5 [10] .Relaxarea între nivelele 2 $\bar{A}$ şi $\bar{E}$ se face prin intermediul vibraţiilor reţelei,care sînt foarte importante în acest domeniu de energii;timpul de relaxare este deci foarte mic ($\simeq 10^{-9}$s) .

Cele două nivele $^4F_1$ şi $^4F_2$ joacă rolul nivelului 3 de pe schema simplificată din figura 2,iar nivelul ^2E joacă rolul nivelului 2.

Valorile numerice ale principalilor parametri fizici,valabile la temperatura ordinară sînt: Coeficientul de absorbţie maximal pentru radiaţia R_1, k_o=0,4 cm^{-1},secţiunea eficace de absorbţie σ_o= 2,5 x $10^{-20}cm^2$, durata de viaţă pentru tranziţia R_1 ,3,0 ms.

Cînd temperatura scade,timpul de viaţă corespunzător tranziţiei R_1 creşte,ajungînd la 4,3 ms,cînd temperatura este de 77°K. Aceasta arată că probabilitatea de tranziţie dată la 300°K nu este probabilitatea reală de tranziţie corespunzătoare formulei lui Einstein; ea este suma acestei probabilităţi şi a probabilităţii de relaxare termică [9] .

Probabilitatea adevărată de tranziţie (coeficientul lui Einstein) este dat aproximativ de inversul valorii 4,3·10^{-3}s,adică A_{21} = 232 s^{-1}. Celelalte probabilităţi de tranziţie de interes,la rubin sînt : A_{31}= 3 x $10^5 s^{-1}$ şi S_{32}= 2 x $10^7 s^{-1}$ [11] . O variaţie de temperatură provoacă o variaţie în lungimea de undă a radiaţiilor de fluorescenţă şi în lărgimea lor. Figura 5 redă variaţia lungimilor de undă ale radiaţiilor R_1 şi R_2.

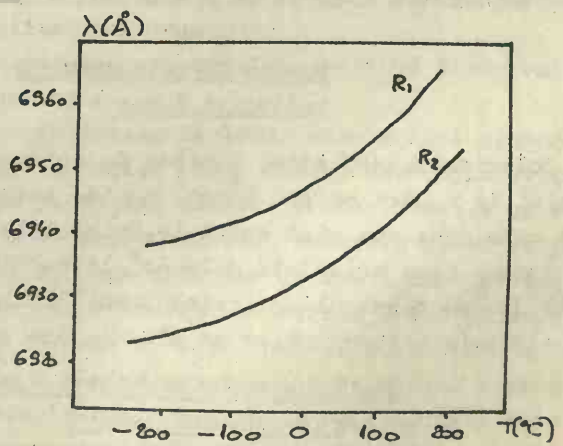


Fig.5. Lungimea de undă a radiaţiilor de fluorescenţă R_1 şi R_2 ale rubinului,în funcţie de temperatură.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

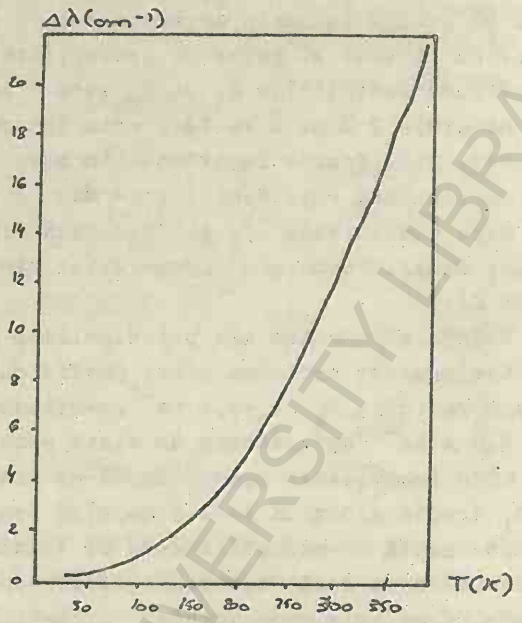


Fig.6. Lărgirea liniei R_1 a rubinului în funcţie de temperatură [12]

Figura 6 redă variaţia lărgirii liniei R_1 în funcţie de temperatură. Această lărgime a liniei se leagă într-o manieră simplă de valoarea de vîrf km a profilului liniei de absorbţie; km va varia deci cu temperatura. La 77°K laserul cu rubin emite pe lungimea de undă 6934 Å. Intre -80°C şi 20°C, rubinul emite pe o lungime de undă care este dată aproximativ prin formula:

$$\lambda(T) = 6943{,}25 + 0{,}068\ (T - 20) \qquad (1)$$

unde temperatura T se ia în grade centisimale.

1b. Starea de polarizare a radiaţiei laser.

Polarizarea radiaţiei depinde de orientarea axei optice a rubinului, în raport cu axa barei. Lumina este total depolarizată dacă cele două axe sînt paralele. Cristalele de rubin ale căror axă optică este orientată dela 60° la 90° în raport cu axa cavităţii dau un fascicul de lumină total liniar polarizată, cu vectorul electric perpendicular pe planul care conţine axa optică.

1c. Diagrama radiaţiei în secţiunea fasciculului laser.

Coerenţa luminii emise în diferitele puncte ale oglinzii se-

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mitransparente şi directivitatea mare a fasciculului sînt două fenomene strîns legate. Diagrama radiaţiei se deduce din distribuţia de fază şi de amplitudine pe suprafaţa radiantă. Dacă se excită materialul treptat, treptat şi se trece prin prag progresiv, se constată o schimare bruscă în directivitatea fasciculului. Aceasta este o dovadă clară, că avem de-aface cu emisie stimulată. Făcîndu-se experienţe cu un cristal de rubin de o,5 cm diametru, ale cărui feţe erau paralele cu o imprecizie de un minut s-a constatat că pînă la atingerea pragului radiaţia de fluorescenţă se produce pe toate direcţiile; apare apoi fasciculul laser în interiorul unui con cu axa paralelă cu bara al cărui semiunghi de deschidere este de o,3 la 1 grad [18] . Directivitatea fasciculului variază mult de la un cristal la altul; ea depinde de calitatea cristalului, de geometria sa, de coeficienţii de reflexie ai feţelor terminale, de alinierea oglinzilor şi de nivelul de pompaj. Este uşor să se obţină un fascicul de lo mrad, dar trebuie luate măsuri de precauţie foarte mari pentru a realiza un fascicul de 1 m rad. Deschiderea fasciculului este mai mare ca cea calculată prin teoria difracţiei, presupunînd că emisia radiantă se face pornind dela o distribuţie de fază şi amplitudine constantă pe o deschidere circulară de diametru d. Raza unghiulară a primului minim nul de interferenţă este:

$$\theta_o = 1{,}22 \frac{\lambda}{d} \qquad (2)$$

Pentru d = 1 cm şi $\lambda = 6943 \times 10^{-8}$ cm se obţine:
θ_o = o,o85 mrad. Dacă deschiderea fasciculului observat este mult mai mare, aceasta se datoreşte faptului că toate punctele suprafeţei oglinzii nu participă la radiere în acelaşi fel, după cum s-a presupus (fază şi amplitudine constante).

Fotografiile extremităţilor rubinului arată că distribuţia luminii nu este deloc uniformă.

Se văd mici puncte luminoase izolate: aceste mici elemente de suprafaţă sînt sursele radiaţiei [13]. Efectuîndu-se un studiu aprofundat al diagramei radiaţiei acestor puncte izolate şi evoluţiei acestor urme cînd se excită rubinul puternic deasupra pragului s-a constatat că [14] pe cristale de rubin în diametru de 2-3 mm, petele izolate au diametru de ordinul a loo μ; se constată deasemenea grupuri de pete al căror ansamblu prezintă un diametru de aproximativ 85o μ. Luînd acest ordin de mărime pentru suprafeţele radiante, deschiderea teoretică a fasciculului este compatibilă cu valorile experimentale. S-a studiat apoi polarizarea

luminii emise de aceste pete diferite şi s-a încercat să se lege această stare de diferiţi alţi parametrii (impulsuri de intensitate, spectrele radiaţiei ş.a.). S-au întreprins deasemenea studii de identificare a diferitelor forme de pete, în funcţie de modurile cavităţii. Pentru faptul că raportul dintre lungimea rubinului şi diametrul său nu-i prea mare, aceste pete sînt create de alte moduri decît cele axiale. Acest fapt este probat prin faptul că, păstrînd celelalte condiţii identice, fasciculul laser este cu atît mai îngust, cu cît cavitatea este mai lungă. Studiile directe de coerenţă prin interferenţă au confirmat aceste rezultate.

Studiile efectuate asupra acestor pete plasate pe oglinda semitransparentă, prin diagramele de difracţie făcute cu deschideri dreptunghiulare dela 5o la 15o μ şi interferenţelor între ele la 54,1 μ, arată că porţiunile de suprafaţă ale oglinzii, care oscilează simultan au un diamteru de cel puţin o,oo5 cm. Cele mai mici deschideri de fascicul care s-au putut obţine de aceşti laseri arată că aria de coerenţă este cu certitudine mai mare [13]. Cercetări ulterioare [15] au arătat că de fapt coerenţa se întinde pe toată suprafaţa, deşi lărgimea fasciculului sugerează o arie de coerenţă mult mai mică. Divergenţa fasciculului provine din faptul că faza nu este constantă pe toată suprafaţa.

1.c. Puterea şi randamentul laserului cu rubin.

Puterea pe vîrful pulsului emis de un laser relaxat nu este o mărime bine definită, căci impulsurile de intensitate sînt neregulate. In condiţii favorabile s-au obţinut puteri pe creastă de 2o la 3o kW cu laseri avînd lungimea de 4 cm şi diametrul 1 cm.

Puterea medie, pe durata totală de emisie, de una sau două ms, este mult mai mică. Energia totală radiată pe puls, mai uşor de măsurat, la laserul cu rubin tip Maiman, în secţiune de 1 cm şi lung de 4 cm este de aproximativ o,1 la 1,5 joule, depinzînd de calitatea rubinului şi de excitarea acestuia, de calitatea oglinzilor şi alinierea lor.

Randamentul global al laserului se exprimă prin raportul dintre energia laser şi energia electrică înmagazinată. Unul dintre cei mai importanţi parametri de care depinde randamentul laserului cu rubin este spectrul radiaţiei de pompaj a "flashului", care la rîndul lui depinde de compoziţia şi presiunea gazului, temperatura.

electronilor din descărcare,etc. Spectrul xenonului la presiunea de 15o mm Hg,pare să fie cel mai potrivit. Pentru un laser ordinar cu diametrul secţiunii de 1 cm şi lungimea de 4 cm se utilizează în general lampă "flash" de 5oo la looo joulen. Energia de ieşire este în acest caz de 1 la 1,5 joule,iar randamentul global cuprins între o,1 şi 1%.

Pentru îmbunătăţirea eficienţei şi performanţelor laserilor tip Maiman în cercetarea ştiinţifică s-a acţionat pe două căi: una urmarea creşterea eficienţei pompajului,alta îmbunătăţirea formei pulsului laser.

Prima cale s-a putut înfăptui prin realizarea unor sisteme adecvate unei mai bune răciri a mediului pentru a se evita pierderi importante din energia fluxului excitator prin procese termice secundare, pe de o parte şi printr-o mai eficientă concentrare a radiaţiilor laser pe mediul activ laser,pe de altă parte.

Printr-o mai bună răcire a rubinului s-a obţinut o mărire a frecvenţei de repetiţie a pulsurilor,precum şi.o scădere importantă a puterii minime necesare de pompaj. De exemplu,puterea minimă de pompaj la o temperatură de 2o°C este de aproximativ 55o W/cm^3, pe cînd la 2oo°C această putere este de 3ooo W/cm^3, acest fapt presupune o creştere a vitezei de disipare a energiei calorice care se degajă în bara de rubin prin tranziţia neradiativă $^4F_2 - {}^2E$.

Aceleaşi raţiuni au condus la mărirea frecvenţei de repetiţie dela un puls la cîteva minute,pe primele tipuri de laser cu rubin pînă la 5o-12o pulsuri pe secundă cu ajutorul unor dispozitive perfecţionate de actualitate.

Pompîndu-se cristalul răcit la temperatura azotului lichid (- 195,8°C) obţinute dela o lampă cu xenon,cu descărcare electrică în regim de arc(deci puternică),s-a obţinut laserul cu rubin în undă continuă [16] . Pentru realizarea imersării în azot lichid a rubinului,unul din capetele acestuia este făcut numai din materialul cristalului gazdă - Al_2O_3 (safirul),sub formă de trunchi de con (fig.7).Cu o potrivită focalizare a radiaţiilor xenonului pe capătul de intrare al laserului, după refracţia pe suprafaţa anterioară a safirului şi reflexie multiplă,lumina este concentrată în lungul mediului activ de formă cilindrică.

In varianta primară a acestui tip de laser s-a obţinut o putere maximă de 4 m W,la o putere de pompaj de 9oo W [16] .Si aici,ca şi la rubinul pulsat,rata mare a emisiei stimulate face ca

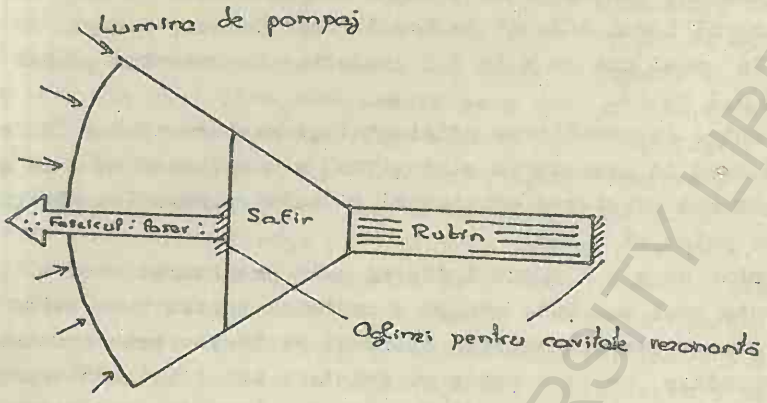


Fig. 7. Schiţa de principiu a unui laser cu rubin, funcţionînd în undă continuă.

emisia laser să apară sub forma unei succesiuni de pulsuri foarte înguste.

In ceea ce priveşte creşterea eficienţei iluminării mediului activ laser, pasi mai departe s-au făcut prin realizarea unor lămpi flash de formă cilindrică, asemănătoare cu a barei de rubin şi amplasarea celor două componente, bară de rubin şi lampă de pompaj în lungul liniilor focale ale unei oglinzi cu secţiune dreaptă elipsoidală (în figura 1 este schiţat acest sistem ~~şi nu cel~~ folosit prima dată de Maiman).

O iluminare şi mai puternică şi mai uniformă a cristalului de rubin de formă cilindrică se poate realiza prin iluminarea simultană a acestuia cu radiaţii provenind de la mai multe tuburi flash, dispuse în focarele unor oglinzi de secţiune dreaptă semielipsoidală (fig.8). Numărul de tuburi flash pentru pompaj simultan nu poate creşte oricît de mult. Acesta este limitat de dificultăţi create de imperfecţiunile în reflexie şi proiectare ale oglinzilor, posibilităţile de a obţine sincronizări perfecte ş.a.

Calea de creştere a performanţelor laserului cu rubin prin îmbunătăţirea formei pulsului laserului a condus la realizarea a două regimuri de mai mare uzanţă, de funcţionare a acestora şi anu-

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

me: regimul de funcţionare declanşat şi regimul de funcţionare cu sincronizare a modurilor [17] .

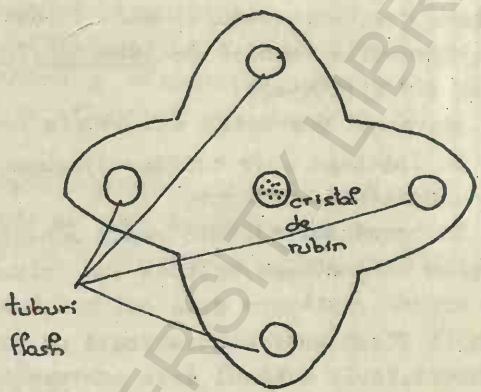


Fig.8. Model de laser cu rubin, cu pompaj simultan de la mai multe surse de lumină.

Deoarece aceste perfecţionări conduc realmente la obţinerea unor laseri de pulsuri foarte puternice vom şi prezenta această problemă pe fondul laserilor de mare putere sau de pulsuri gigante.

1.d. Laseri implicînd tehnici de impulsuri gigante.

Impulsurile neregulate emise de laserul cu rubin, după cum s-a menţionat, sînt foarte jenante pentru aproape toate aplicaţiile, şi-n special în comunicaţii care pretind o mare stabilitate. Din fericire, după cum s-a anticipat, se poate evita această emisiune ne regulată şi mări puterea pe vîrf, perfecţionînd forma pulsului laser

Se realizează o cavitate cu oglinzi exterioare (deci feţele terminale ale rubinului nu mai joacă rolul oglinzilor care defineso cavitatea) şi se plasează un comutator în interiorul cavităţii [18] Cînd comutatorul este închis rubinul se poate excita mult deasupra pragului de oscilaţie realizabil prin poziţia comutatorului deschis Se deschide comutatorul numai cînd materialul a fost suficient excitat; radiaţia se formează atunci foarte rapid şi tot excesul de excitare este emis într-un timp foarte scurt.

Se obţine astfel un impuls a cărui intensitate este superioară celui emis cu ajutorul laserilor ordinari. Se zice că se obţine un impuls gigant.

Principiul de formare a unui impuls gigant este redat schematic pe figura 9 [19] .Comutatorul cu roată dinţată serveşte în acelaşi timp pentru aprinderea lămpii flash şi deschiderea cavităţii, cu o

întîrziere convenabilă de ordinul milisecundei. Se examinează puterea de ieşire în funcţie de timp cu ajutorul unei celule fotoelectrice care nu vede decît o fracţiune din fluxul furnizat de laser. Diversele tehnici care folosesc această metodă de comutare sînt denumite tehnici de laser declangat sau de modulare a factorului de calitate, Q.

Termenul Q provine din teoria rezonatorilor din electronică.

Se înţelege uşor originea termenului dacă se consideră laserul ca o cavitate rezonantă.

Un comutator mecanic rapid constă în rotirea uneia din extremităţile reflectoare, oglindă sau prismă de reflexie totală. Procedeul cu prismă rotitoare este cel mai bun procedeu mecanic. Aprinderea lămpii flash este sincronizată pe rotaţia prismei de o astfel de manieră, încît rubinul este convenabil excitat în momentul cînd prisma trece prin poziţia corespunzătoare deschiderii cavităţii.

Pentru mai multă comoditate şi mai mare viteză de comutare s-au realizat şi se folosesc frecvent laseri cu sisteme electro-optice [2o].

In primele experienţe de acest fel s-a folosit un comutator care micşorează mult contribuţia de contrareacţie a oscilatorului în loc să-l anuleze complet. La baza acestei experienţe stă ideea potrivit căreia emisia stimulată a rubinului este polarizată cînd axa optică a cristalului nu este paralelă cu axa cilindrului.

Figura 1o redă schiţa de principiu a unui astfel de dispozitiv

In cavitate se introduce o celulă Kerr cu nitrobenzen sau o celulă Pockels pentru evitarea toxicităţii nitrobenzenului astfel încît cîmpul electric aplicat pe celulă să facă un unghi de 45° cu planul care conţine axa C. Se reglează cîmpul electric aplicat pe celula Kerr astfel încît celula să fie în $\lambda/2$.

Cînd lumina laser traversează de două ori celula, planul său de polarizare se roteşte de $9o^{o}$, în raport cu planul de polarizare favorabil.

In aceste condiţii amplificarea este insuficientă pentru compensarea pierderilor şi se poate excita materialul la un nivel mult superior la pragul său de oscilare fără celulă Kerr.

Se operează atunci, în modul următor:

se excită celula Kerr, se aprinde lampa flash după aproximativ 5oo μs, se dezexcită celula Kerr (timpul de comutare fiind sub o,o2 μs) Se obţine un impuls laser a cărui formă şi întîrziere în raport cu declanşarea sînt reproductibile. In primele experi-

mente de acest gen [20] s-a obţinut o intensitate pe vîrf de 600 kw cu un cristal de rubin de diametru 0,9 cm şi lungime 3 cm; faţă de numai 6 kw pe vîrf de impuls obţinut cu acelaşi rubin fără comutare. Se vede că termenul de impuls gigant se justifică prin surprinzătoarea mărire a puterii de vîrf. In anul 1962 mai mulţi cercetători au obţinut puteri pe vîrf mai mari de 15 MW cu cristale de rubin mai mari, iar la sfîrşitul anului 1963 s-au obţinut deja 100 MW.

In contemporaneitate cu energii acumulate de 10 J şi durata pulsului de 10 ns se obţin puteri pe vîrf de ordinul a 1000 MW.

Funcţionarea celulei Kerr solicită tensiune continuă înaltă de

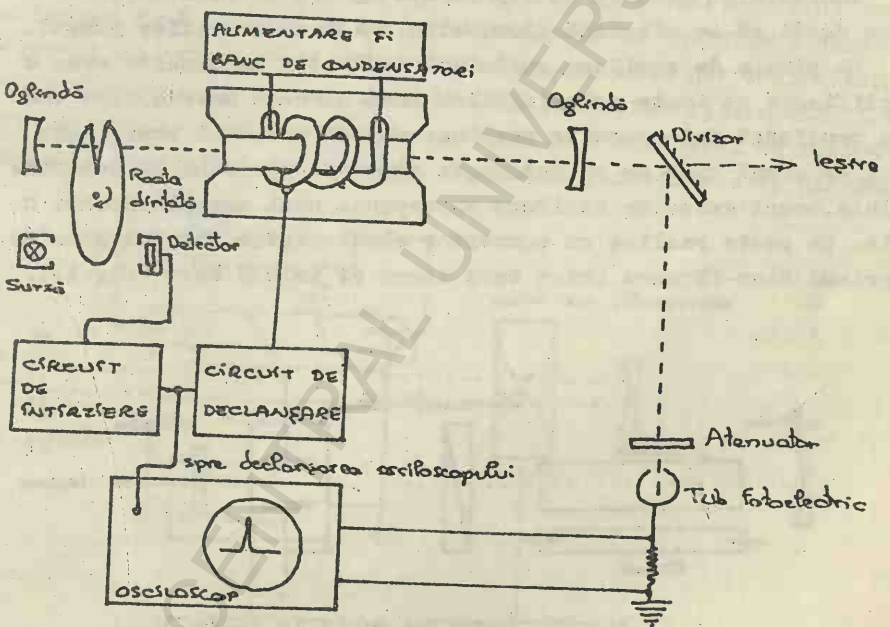


Fig.9. Formarea unui impuls gigant cu ajutorul unui comutator mecanic.

aproximativ 10 kV, dar intensităţi de curent foarte mici, practic neglijabile. Pentru producerea rapidă a comutării se procedează astfel: cavitatea prezintă pierderi foarte mari cînd se aplică tensiunea pe celulă şi deaceea se comută scurtcircuitînd plăcile celului. Comutarea se poate efectua astfel în 5 ns, adică pe o durată mult mai scurtă decît durata impulsului laser.

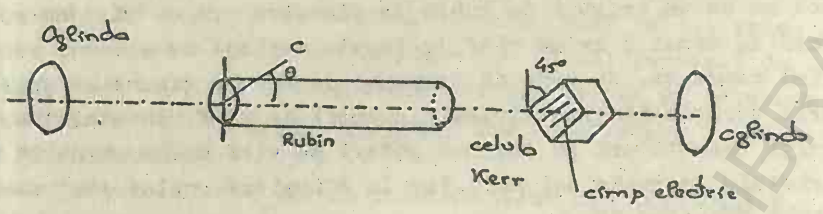


Fig. 10. Schema unui laser cu impuls gigant, prevăzut cu dispozitiv de comutare cu celulă Kerr.

Comutatorul descris nu reprezintă un sistem absolut; el nu face decît să se mărească pierderile, adică să se ridice pragul. La nivele de excitare suficient de înalte se şipoate avea o amplificare pe toate polarizările. Insă această metodă, după cum s-a menţionat deja, permite realizarea unei excitări superioare faţă de cazul cînd nu se foloseşte comutatorul: cînd se deschide celula, acest exces de excitare corespunde unei supraîncărcări utile. Se poate realiza un comutator electrooptic absolut plasînd o prismă Glan-Thomson între bara laser şi celulă Kerr (fig.11).

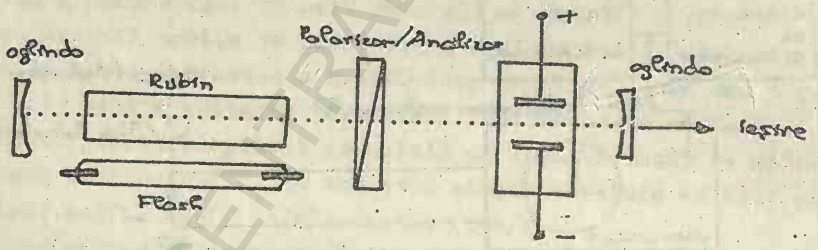


Fig.11. Laser cu rubin, în regim declanşat, folosind comutare cu celulă Kerr şi polarizor.

Cu acest procedeu sau cu un comutator mecanic, se pot atinge nivele de excitare superioare celor care pot fi atinse folosind polarizarea preferenţială a rubinului.

Prisma Glan-Thomson este o versiune ameliorată a polarizorului clasic Nicol. Pentru o polarizare privilegiată aleasă, sistemul lasă să treacă lumina, dar pentru polarizarea perpendiculară

lumina este absorbită.

Polarizorul este realizat în general din două prisme, dar lipiturile nu ţin la fluxuri laser foarte puternice; se construiesc deci polarizori speciali pentru puteri mari.

Timpul necesar pentru atingerea din nou a pragului, după trecerea pulsului gigant este de cel puţin 10 μs, suficient pentru reînchiderea unui comutator electro-optic.

Acest timp de întoarcere la prag, după trecerea impulsului depinde de energia sa.

Pulsurile de energie mai mică reclamă timpi de întoarcere mai scurţi.

O metodă particular interesantă de comutare este aceea a devierii luminii cu ultrasunete [21] (fig.12). Ultrasunetele sînt produse într-o cuvă umplută cu un lichid, dispusă în interiorul cavităţii Direcţia de propagare a undelor ultrasonore este perpendiculară pe cea a direcţiei de propagare a luminii. Deflexia fasciculului luminos se produce graţie variaţiei periodice a indicelui de refracţie, variaţie datorată compresiei şi depresiei periodice a lichidului.

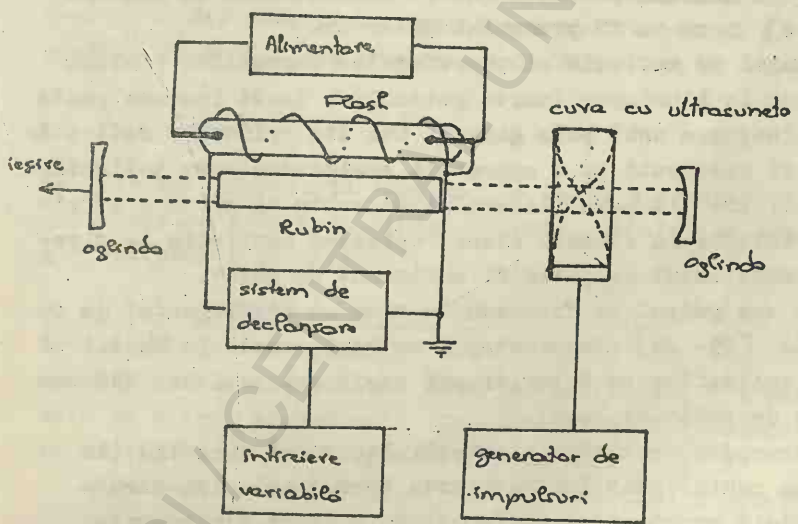


Fig. 12. Laser declanşat cu ajutorul unei cuve de ultrasunete.

Oglinzile reflectătoare nu mai sînt paralele; una din ele trebuie să fie înclinată faţă de cealaltă cu un unghi de aproximativ un miliradian (1 mrad.). Acest lucru este impus de menţinerea unui pompaj normal. Cînd s-a excitat suficient materialul laser, se trimite un puls de scurtă durată pe celula ultrasonoră. Radiaţia spon-

tană a rubinului traversează celula şi atinge oglinda reflectoare sub incidenţă normală pe o durată foarte scurtă, cavitatea este deschisă şi se formează un puls gigant.

Un comutator extrem de simplu se poate realiza plasînd în interiorul cavităţii un absorbant saturabil.

Există materiale care sînt foarte absorbante pentru fluxuri slabe incidente, dar care devin transparente sub iluminare foarte puternică. De exemplu sticlele colorate conţinînd seleniu (Se) şi cadmiu (Cd) prezintă un coeficient de transmisie la fluxuri slabe de aproximativ 10^{-6} la lungimea de undă de 6943 Å, pe cînd la nivele înalte de iluminare aceste materiale prezintă transmisii de 30% . Variaţia coeficientului de transmisie se produce foarte repid, într-o nanosecundă şi este reversibilă.

Aceşti comutatori pasivi permit să se obţină pulsuri gigante ale căror caracteristici sînt tot atît de bune ca cele realizate cu ajutorul unor comutatori mai complicaţi, de gen electrooptic sau mecanic. Se obţin aceleaşi rezultate cu soluţii de criptocianină [22-23] la laserul cu rubin sau de pobimetilenă la laserul cu neodim [24] care va fi prezentat ulterior.

Coeficienţii de reflexie ai suprafeţelor corpurilor semiconductoare cresc la iluminare foarte puternică. Acest fenomen poate servi la declanşarea unui puls gigant. Una din oglinzile reflectătoare poate fi prevăzută cu o suprafaţă semiconductoare polisată, din Si, Ge, InP, ISb, în cazul laserului cu rubin, al cărei coeficient mic de reflexie la fluxuri slabe împiedecă oscilaţia la nivelul la care materialul ar putea fi suficient de activ.

In acest caz pulsul se formează în timp ce coeficientul de reflexie creşte [25- 26] .Dezavantajul metodei constă în faptul că suprafeţele oglinzilor se deteriorează rapid sub acţiunea fluxului puternic de radiaţii laser.

Un alt procedeu de mărire a puterii laserului cu solid (în particular cu rubin), prin îmbunătăţirea formei pulsului, care a deschis totodată perspectiva obţinerii de pulsuri ultrascurte, este procedeul prin care se realizează un regim de sincronizare a modurilor („Mode-locking"). La temperatura normală a mediului ambiant (temperatura camerei), tranziţia stimulată între stările energetice ale ionului de crom ^2E şi $^4A_2$, prezintă o lărgime de bandă de 200 ÷ 300 GHz. La o lungime a cavităţii de 10 cm, cînd intervalele între modurile axiale nu depăşesc 3 GHz, pot exista în oscilaţie simultan mai mult de o sută de moduri axiale.

Cauzat de felul aleatoriu în care se modifică fazele modurilor axiale în timp, funcţionarea multimod axial a laserului va fi afectată de o fluctuaţie a intensităţii radiaţiei laser pe de o parte şi de reducere importantă a coerenţei temporale a acesteea, pe de altă parte. In aceste condiţii lungimea de coerenţă a laserului cu rubin multimod axial, de aproximativ un milimetru, poate fi comparată cu lungimea de coerenţă corespunzînd izvoarelor de radiaţii convenţionale.

Introducînd în cavitatea laserului cu rubin un modulator electrooptic prin care se controlează pierderile din cavitate la intervale de timp determinate de frecvenţa de dispunere spaţială a modurilor axiale $\frac{c}{2\pi L}$, se impun relaţii de fază determinate modurilor axiale şi se înlătură caracterul aleatoriu al fluctuaţiei lor. Se obţine astfel un laser cu un regim de funcţionare avînd următoarele calităţi esenţiale: a) puterea se materializează sub forma unui tren de pulsuri cu perioada $T = \frac{1}{\nu} = \frac{2nL}{c}$; b) puterea vîrf este dată de puterea medie, înmulţită cu numărul total N al modurilor cuplate; c) lărgimea fiecărui puls individual este a N-a parte din perioada de modulaţie sau frecvenţă de repetiţie a pulsurilor. Numărul de moduri axiale fiind dat de relaţia:

$$N = \frac{\Delta\nu}{c} \cdot 2nL \qquad (3)$$

în care $\Delta\nu$ reprezintă lărgimea de bandă a tranziţiei iar $\frac{c}{2\pi L}$ spaţierea în frecvenţă dintre modurile axiale, se obţine durata t a pulsurilor rezultate:

$$t = \frac{T}{N} \simeq \frac{2nL}{c} \cdot \frac{c}{\Delta\nu \cdot 2nL} = \frac{1}{\Delta\nu} \qquad (4)$$

Realizîndu-se condiţia $\Delta\nu \simeq 300$ GHz, durata t a pulsurilor este de cîteva picosecunde. Corespunzător unei energii înmagazinate de 0,3 - 0,5 J, se obţin puteri de vîrf $> 10^{10}$ W.

Spectrul de frecvenţă şi variaţia în timp a puterii unui laser cu rubin în regim de funcţionare cu sincronizarea modurilor pot fi urmărite pe figura 13.

Tehnicile laserilor cu pulsuri gigante, în regim declanşat, sau cu sincronizarea modurilor, prezentate pînă aici, nu sînt exclusiv valabile numai pentru laserii cu rubin; ele pot fi adaptate la orice sistem laser, cu orice material.

Pînă la calculul formării pulsului gigant sub raportul energiei şi puterii, este de reţinut că valorile cîmpului electric lumi-

nos realizat într-un astfel de puls sînt considerabile.

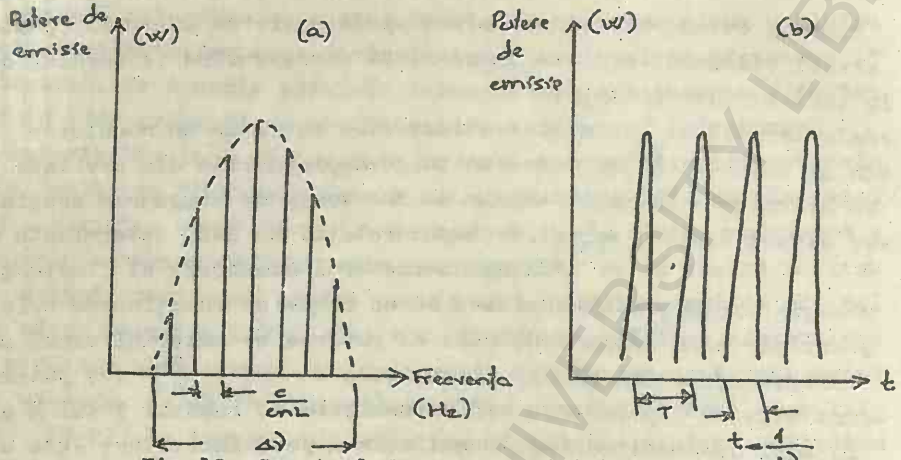


Fig.13. Spectrul de frecvenţă (a)şi variaţia temporală a puterii de emisie (b) la un laser cu rubin,în regim de funcţionare cu sincronizarea modurilor.

De exemplu, la un laser cu rubin,cu un diametru de 1 cm,care are o putere radiantă de 2o MW, fluxul radiant maxim este de $2,55 \times 10^{11}$ W/m^2. Acestui flux îi corespunde un cîmp electric de vîrf de $E = 1,39 \times 10^{7}$ V.m^{-1}. Acest calcul corespunde radiaţiei emise. Bineînţeles,în interiorul cavităţii densitatea radiaţiei este mult mai mare.

1.e. Teoria formării pulsurilor laser gigante. Punerea problemei în ecuaţie

Problema teoretică a laserilor cu pulsuri gigante,cuprinde în esenţă studiul evoluţiei pulsului în timp,pe un model care descrie laserul. Fie acest model un material cu două nivele laser,cel puţin,între care se poate produce o tranziţie radiativă. Se presupune că se poate crea o inversie de populaţie printr-un mijloc extern,pompajul. Materialul se dispune între două oglinzi reflectătoare şi se presupune că pierderile de structură pot fi făcute variabile. Vor fi studiaţi parametrii cei mai caracteristici ai pulsului,precum: α)energia totală radiată; β)puterea de vîrf a pul-

sului; φ)timpul de formare a impulsului, adică intervalul de timp care separă momentul de comutare de momentul atingerii puterii maximale; δ)timpii de creştere şi de scădere.

Problema completă va fi rezolvată făcîndu-se diferite ipoteze simplificatoare, printre care, cea mai importantă va fi aceea a considerării unei comutări foarte rapide. Se presupune că timpul de comutare este atît de scurt, încît inversia de populaţie n-are timp să se schimbe pe durata comutării. Calculele vor fi, bineînţeles, valabile pentru o celulă Kerr sau un comutator mecanic foarte rapid. Pentru simplificare se va presupune deasemenea că materialul laser este omogen, izotrop şi uniform excitat, ceea ce nu se întîmplă cu certitudine în realitate.

Cu astfel de ipoteze nu se poate spera, bineînţeles, decît la un acord grosier cu rezultatele reale.

La punerea în ecuaţie vor fi neglijate deasemenea fenomenele lente în raport cu durata pulsului însuşi. Nu se va ţine seamă în particular de efectele de pompaj şi de emisia spontană asupra inversiunii de populaţie, pe durata fenomenului studiat.

Variabilele fizice fundamentale ale acestei probleme sînt densitatea fotonilor şi inversia de populaţie pe unitatea de volum.

La începutul fenomenului, inversia este mare şi densitatea fotonilor mică. In momentul comutării, densitatea fotonilor creşte, la început lent apoi din ce în ce mai repede, deoarece viteza de producere a fotonilor este proporţională cu densitatea fotonilor deja prezenţi. Fotonii sînt produşi în funcţie de inversie şi prin urmare şi de energia înmagazinată; aceasta descreşte din ce în ce mai repede, pînă cînd nu mai poate compensa pierderile în fotoni.

Din acest moment densitatea de fotoni începe să descrească şi pulsul gigant se stinge cu o viteză care este determinată prin viteza cu care fotonii scapă din cavitate şi deci „goleşe cavitatea"

Materialul laser este definit prin următorii parametri:

- No, numărul de ioni activi pe unitatea de volum
- α_o, coeficientul de absorbţie al materialului laser neexcitat.

Deoarece α_o depinde de frecvenţă, se va folosi valoarea sa maximală, în centrul razei de fluorescenţă.

Cavitatea laser va fi caracterizată prin următorii parametri

- V. volumul materialului laser.

- l, lungimea materialului laser;
- L, distanţa optică între oglinzile reflectătoare, calculată ţinînd cont de indicii de refracţie ai materialelor situate între oglinzi.

Starea fizică a laserului va fi definită prin variabilele:

- Φ, numărul total de fotoni între oglinzi, împărţit prin V,
- $N = N_2 - N_1$, inversia de populaţie pe unitatea de volum (Pentru simplificarea calculelor se presupune egalitatea greutăţilor statistice corespunzînd celor două nivele, $g_1 = g_2$)

Coeficienţii de reflexie r_1 şi r_2 ai celor două oglinzi care definesc cavitatea sînt deasemenea parametri importanţi ai sistemului. Coeficientul de pierderi γ dă pierderile în fotoni la o singură parcurgere a cavităţii. Cînd importante sînt numai pierderile prin reflexie, se poate scrie $\gamma = -\frac{1}{2} \ln r_1 r_2$, dar în general mai sînt şi alţi factori de pierderi şi coeficientul de pierderi al cavităţii, γ, este mai mare decît ar rezulta din această simplă presupunere.

Densitatea fotonilor şi inversia de populaţie sînt funcţii de timp dar şi de poziţie. Variaţia spaţială este determinată de două cauze: mai întîi, excitarea este funcţie de distanţa la axa barei de rubin. Apoi, densităţi asociate la undă progresivă venind din dreapta şi celei venind din stînga, ambele amplificîndu-se exponenţial.

Densitatea totală a fotonilor este deci funcţie de poziţia pe axă; cele mai mari valori ale acesteea se dispun la extremităţi, iar valoarea minimală se dispune spre mijlocul cavităţii. Variaţia densităţii fotonilor creează o variaţie opusă inversiunii.

Se poate totuşi căuta o soluţie aproximativă neglijînd această variaţie spaţială a lui $\underline{N}$, prin introducerea unei densităţi fictive de fotoni $\Phi(t)$, în locul densităţii reale a acestora, variabilă cu poziţia.

Această aproximaţie va fi bună pentru laseri scurţi, dar rea pentru laseri lungi.

Valabilitatea rezultatelor acestor calcule va fi studiată în continuare.

Un parametru auxiliar important este şi durata vieţii τ a unui foton. Ea este legată de durata unui parcurs $t_1 = \frac{L}{c}$ şi de pierderile γ prin relaţia : $\tau = \frac{t_1}{\gamma}$. Aceasta este unitatea de timp caracteristică a laserului studiat.

Condiţia iniţială de formare a pulsului se obţine prin pompaj menţinînd pierderile la valori mai mari decît γ .In timpul excitării,inversia de populaţie trece dela N_0 la o valoare pozitivă Ni. Densitatea de fotoni creşte deasemenea pornind dela valoarea iniţială ϕ_i .Indicele i marchează faptul că acestea sînt valori iniţiale pentru pulsul gigant. La momentul t = o coeficientul de pierderi trece de la valori mari la valoarea γ şi pulsul începe să se formeze.

După cum s-a stabilit în capitolul VI coeficientul de amplificare este proporţional cu inversia de populaţie N.

Se poate scrie:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \frac{N}{N_0} \qquad (5)$$

α_0 fiind coeficientul de absorbţie al materialului neexcitat. Pentru simplificare nu se va ţine seama de distribuţia spectrală a energiei şi se va face calculul ca şi cînd fenomenul ar fi perfect monocromatic,în centrul liniei;coeficienţii α şi α_0 sînt deci măsurabili în centrul liniei.

Intensitatea unui pachet de fotoni care traversează mediul în direcţia x ,variază după o lege exponenţială de tipul $e^{+\alpha x}$

Fie ϕV fotoni la pornire. Pe traiectul l în materialul activ vor exista aproximativ $\alpha l \phi V$ fotoni (se presupune că $\alpha l \ll 1$). Acest fenomen de amplificare prin propagare va dura timpul t_1. Pierderea în fotoni se face cu viteza $\phi V/\tau$ .Neglijînd fotonii creaţi prin emisie spontană,variaţia fluxului ϕ în timp este descrisă deci de ecuaţia:

$$\frac{d\phi}{dt} = \left[\frac{\alpha l}{t_1} - \frac{1}{\tau}\right]\phi \qquad (6)$$

Ecuaţia (6) trebuie folosită cu prudenţă deoarece densitatea fotonilor nu este uniformă în toată cavitatea şi pentrucă această ecuaţie este valabilă în aproximatia $\alpha l - \gamma \ll 1$

Se va lua în calcul,în continuare,densitatea reală de fotoni, în timp şi spaţiu (x,t),adică în punctul x,funcţie de timp,corectînd astfel densitatea fotonilor $\phi(t)$ din întreaga cavitate,iniţial definită numai în bara de material activ laser.

După un interval de timp $2t_1$,fiecare foton ieşit dintr-un element de volum dat se întoarce la acelaşi element de volum după ce a traversat materialul activ de două ori şi după ce a suferit două pierderi prin reflexie pe cele două feţe corespunzătoare oglinzilor Densitatea fotonilor la momentul $t + 2t_1$,în apropierea absciseI x ,

este deci

$$\Phi(x,t+2t_1)=\Phi(x,t)\,r_1r_2e^{2\alpha\ell}$$

α fiind coeficientul de amplificare mediu în rubin, la timpul t. Introducînd în ecuaţie coeficientul de pierderi γ^x se obţine

$$\Phi(x,t+2t_1)-\Phi(x,t)=\Phi(x,t)\left[e^{2\alpha\ell-2\gamma\ell}-1\right]$$

Dacă $\alpha\ell-\gamma\ell\ll 1$, atunci se poate scrie:

$$\frac{\Phi(x,t+2t_1)-\Phi(x,t)}{2t_1}\simeq\left[\frac{\alpha\ell}{t_1}-\frac{\gamma\ell}{t_1}\right]\Phi(x,t) \qquad (7)$$

In ecuaţia (6) se prevede ca $2t_1$ să fie considerat ca un interval de timp infinit mic. Fenomenele care se studiază aici se presupune că se desfăşoară pe durate între τ şi 10τ, aproximativ. Aproximaţia este deci bună dacă $t_1/\tau=\gamma\ll 1$, condiţie care trebuie satisfăcută în acelaşi timp cu $\alpha\ell-\gamma\ll 1$. Aceasta presupune că produsul $\alpha\ell$ este el însuşi mic. Dacă se neglijează efectele pompajului continuu, variaţia inversiei de populaţie poate fi descrisă de ecuaţia

$$\frac{dN}{dt}=-\frac{2\alpha\ell}{t_1}\Phi \qquad (8)$$

Factorul 2 provine din faptul că emisia stimulată a unui foton provoacă o diminuare a inversiei de două ori. Ecuaţiile (6) şi (8) sînt cazuri particulare ale ecuaţiilor mai generale privind inversia de populaţie, stabilite de Statz şi De Mars [27]. Eliminînd α prin intermediul ecuaţiei (5), introducînd variabilele normalizate $n^{(x)}=N/N_0$, $\varphi=\frac{\Phi}{N_0}$ şi luînd ca unitate de timp $\tau=\frac{t_1}{\gamma}$, se obţine :

$$\frac{d\varphi}{dt}=\left[\frac{\alpha_0\ell}{\gamma}n-1\right]\varphi \quad ; \quad \frac{dn}{dt}=-\frac{2\alpha_0\ell}{\gamma}n\varphi \qquad (9)$$

Făcînd să intervină constanta

$$n_p=\frac{\gamma}{\alpha_0\ell} \qquad (10)$$

ecuaţiile diferenţiale capătă forma definitivă [28]

$$\frac{d\varphi}{dt}=\left[\frac{n}{n_p}-1\right]\varphi \quad ; \quad \frac{dn}{dt}=-\frac{2n\varphi}{n_p} \qquad (11)$$

Luînd $\tau=1$, unitatea de timp caracteristică a laserului, nu mai

---

x Á nu se confunda cu numărul cuantic principal n

rămîne decît un singur parametru caracteristic n_p, inversiunea în momentul în care densitatea de fotoni este maximală.

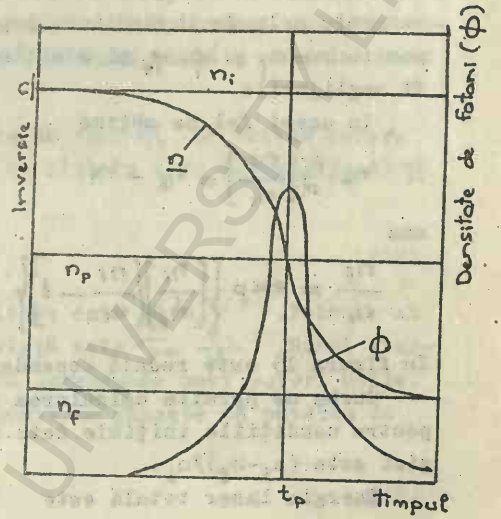


Fig. 14.

Inversia de populaţie şi densitatea de fotoni, la un puls gigant laser.

La începutul comutării ϕ este foarte mic. După cum se observă pe figura 14 el creşte de la ϕ_i la valoarea de vîrf ϕ_f, mult superioară valorii ϕ_i, apoi descreşte tinzînd către zero. Inversia de populaţie este o funcţie de timp monoton descrescătoare, pornind dela n_i şi ajungînd la o valoare finală notată cu n_f.

Creşterea lui ϕ este exponenţială, cu o constantă de timp $t = n_p\tau/n_i - n_p = t_r/\alpha_i\ell - \rho^e$, în acord cu cercetările teoretice special destinate [18].

Rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale
Integralele prime

Se vor obţine soluţiile ecuaţiilor diferenţiale (11), în două etape. O primă integrare va da informaţii asupra mărimilor globale care descriu pulsul gigant: energia totală convertită în radiaţie şi densitate fotonică maximală obţinută.

Această relaţie se obţine eliminînd timpul între cele două ecuaţii ale sistemului (11):

$$\frac{d\varphi}{dn} = \frac{n_f}{2n} - \frac{1}{2} \qquad (12)$$

şi integrînd-o

Deci

$$\varphi = \varphi_i + \frac{1}{2}\left[n_p \cdot \ln\frac{n}{n_i} - (n - n_i)\right] \qquad (13)$$

Se poate calcula inversiunea populaţiei finale scriind (13) pentru $n = n_f$ şi $\varphi = \varphi_f$ şi admiţînd că φ_i şi φ_f ,foarte mici,pot fi neglijabile

In acest fel se obţine

$$n_p \cdot \ln\left[\frac{n_f}{n_i}\right] = n_f - n_i \qquad (14)$$

sau

$$\frac{n_f}{n_i} = \exp\left\{\left[\frac{n_i}{n_p}\right]\left[\frac{n_f}{n_i} - 1\right]\right\} \qquad (15)$$

In figura 15 este redată dependenţa între $\frac{n_f}{n_i}$ şi $\frac{n_i}{n_p}$.

Curba ne permite calcularea fracţiunii de inversiune restantă pentru condiţiile iniţiale date.Coeficientul de utilizare a energiei este $(n_i - n_f)/n_i$.

Energia laser totală este

$$E = \frac{1}{2}(n_i - n_f)VN_o h\nu \qquad (16)$$

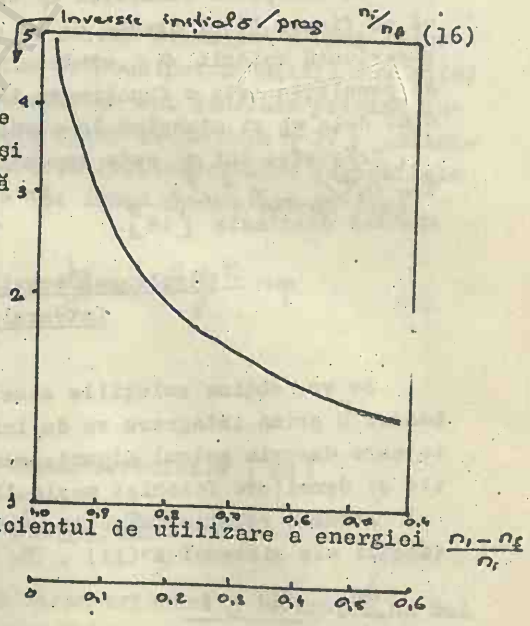


Fig.15 Coeficientul de utilizare a energiei şi inversia restantă după trecerea pulsului

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dar aceasta nu este numai energia utilă.

Există şi alte fenomene de pierderi în cavitate, decît cele privind cuplajul cu exteriorul. Se poate deci scrie

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_i$$

unde γ_e reprezintă pierderile datorate cuplajului cu exteriorul şi pierderile accidentale de origine diversă (pierderi prin difracţie, prin absorbţie pe oglinzi etc.) Energia utilă a pulsului este atunci $E_0 = \frac{E\gamma_e}{\gamma}$.

In condiţiile în care valoarea de vîrf φ_p se obţine pentru $n = n_p$, puterea de vîrf calculată cu (13), în care se neglijează φ_i se obţine astfel:

$$\varphi_p = \frac{1}{2}\left[n_p \cdot \ln\frac{n_p}{n_i} - (n_p - n_i)\right] \qquad (17)$$

Numărul maximal de fotoni în cavitate este $\varphi_p N_0 V$. Fotonii au energia $h\nu$, iar timpul lor de viaţă este $\tau = \frac{t_1}{\gamma}$. Numai fracţiunea γ_e/γ din puterea disipată corespunde unei puteri utile. Ţinînd seamă de toate aceste elemente, se găseşte că puterea de vîrf furnizată este

$$P = \frac{\varphi_p N_0 h\nu \cdot V \cdot \gamma_e}{t_1} \qquad (18)$$

Evoluţia pulsului în timp

In paragraful precedent s-a calculat fluxul normalizat φ, în funcţie de concentraţia de inversie normalizată n. Se va pune acum problema mai complicată a calculării timpului de formare a pulsului şi durata pulsului.

Introducînd $\varphi(n)$ din (13) în ecuaţia a doua din (11) se obţine:

$$\frac{dn'}{dt} = -\frac{2n'}{n_p}\left\{\frac{1}{2}\left[n_p \cdot \ln\frac{n'}{n_i} - (n' - n_i)\right]\right\} = -\frac{2n'\varphi(n')}{n_p} \quad \text{şi}$$

$$dt = -\frac{dn' \cdot n_p}{2n' \cdot \varphi(n')} = -\frac{n_p \cdot dn'}{2n' \cdot \varphi(n')} \qquad (19)$$

De aici

$$t = -\int_{n_i}^{} \frac{n_p \cdot dn'}{2n' \cdot \varphi(n')} \qquad (20)$$

Cu n' s-a notat concentraţia normalizată de inversie, variabilă pe

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

profilul pulsului.

Pentru a obține forma curbelor φ sau $\underline{n}$,în funcție de timp, ca și-n figura 14,se va împărți domeniul de integrare în trei zone: A,B,C. In regiunea centrală B, φ este mare. Celelalte zone A și C corespund începutului,respectiv sfîrșitului pulsului. Pe regiunile A și C se poate opera integrarea analitică potrivit ecuației (2o). Regiunea B se integrează numeric folosindu-se mașini de calcul. In regiunea B soluțiile fiind cu o foarte bună aproximație independente de densitatea fotonilor inițiali φ_i ,nu mai rămîne decît un parametru n_i/n_p pentru caracterizarea pulsului gigant. Fie schimbarea de variabilă $Z = - \lg {}^{n}/_{n_p}$; originea se găsește acum la vîrful pulsului. Pentru delimitarea celor trei regiuni se introduc mărimile:

$$z_1 = z_i + 0{,}01 < 0 \qquad z_2 = z_f - 0{,}01 > 0$$

Cele trei regiuni A,B,C vor corespunde atunci,respectiv,următoarelor domenii:

$$z_i < z < z_1 \qquad z_1 < z < z_2 \qquad z_2 < z < z_f$$

Expresia (2o) devine atunci:

$$t = \int_{z_i}^{z} \frac{dz'}{F(z')} \tag{21}$$

$$\text{cu } F(z) = \frac{2\cdot\varphi(n)}{n_p} = \frac{2\varphi_i}{n_p} + z_i - z + e^{-z_i} - e^{-z} \tag{22}$$

Trebuie prezentate calculele într-o astfel de manieră încît momentele de tranziție între zone să poată servi ca puncte de referință în zonele A și C. Se ia

$$t_1 = \int_{z_i}^{z_1} \frac{dz'}{F(z')} \qquad t_2 = \int_{z_i}^{z_2} \frac{dz'}{F(z')}$$

In zona A, funcția F (z) poate avea aproximativ forma

$$F(z) \simeq \frac{2\varphi_i}{n_p} + \left[e^{-z_i} - 1\right]\left[z - z_i\right]$$

căci $z_i \leq z \leq z_i + 0{,}01$ .De remarcat că:

$$e^{-z_i} - 1 = \frac{n_i - n_p}{n_p}$$

Pentru calcularea integralei (21) în zona A,se poate scrie:

$$\frac{1}{F(z')} \simeq n_p\left[2\varphi_i + (n_i - n_p)(z - z_i)\right]^{-1}.$$

și folosind $z_1 = z_i + 0{,}01$ se obține:

$$t_1 = \frac{n_p}{n_i - n_p} \cdot \ln\left[1 + \frac{n_i - n_p}{200\varphi_i}\right] \qquad (23)$$

şi

$$t - t_1 = \frac{n_p}{n_i - n_p} \cdot \ln\left[\frac{2\varphi_i + (z - z_i)(n_i - n_p)}{2\varphi_i + 0{,}01\,(n_i - n_p)}\right] \qquad (24)$$

In regiunea B, primul termen din partea dreaptă a ecuaţiei (22) se poate neglija în raport cu ceilalţi. Integrala (21) se poate calcula, astfel, în funcţie de un singur parametru zi şi capătă forma:

$$t = \int_{z_i}^{z} \frac{dz'}{z_i - z + e^{-z_i} - e^{-z}}$$

t se obţine deci ca funcţie de n/n_p şi de parametrul ni/n_p. Se poate deci calcula n/n_p şi φ/n_p în funcţie de t şi de parametrul n_i/n_p [28].

Pe figura 16 se pot urmări patru curbe obţinute cu ajutorul maşinilor de calcul, pentru valori caracteristice ale parametrului n_i/n_p.

Faza terminală a impulsului gigant poate fi descrisă de expresia :

$$t - t_2 = -\frac{n_p}{n_p - n_f} \cdot \ln 100(z_f - z] \qquad (25)$$

unde t_2 caracterizează durata scăderii.

Mărimea importantă pentru evoluţia pulsului gigant este timpul t_p' cînd el atinge valoarea sa maximă în raport cu momentul t_1 cînd pulsul intră în zona sa centrală.

Fig.16 Densitatea fotonilor în funcţie de timp în zona centrală a pulsului. Unitatea de timp este timpul de viaţă τ al unui foton în interferometrul Fabry-Perot. Originea se dispune la valoarea maximală a mărimii φ .

(a) $\ln \frac{n_i}{n_p} = 0{,}5$

(b) $\ln \frac{n_i}{n_p} = 1{,}0$

(c) $\ln \frac{n_i}{n_p} = 1{,}5$

(d) $\ln \frac{n_i}{n_p} = 2{,}0$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\frac{2\varphi}{n_p}$: Densitatea normalizată de fotoni

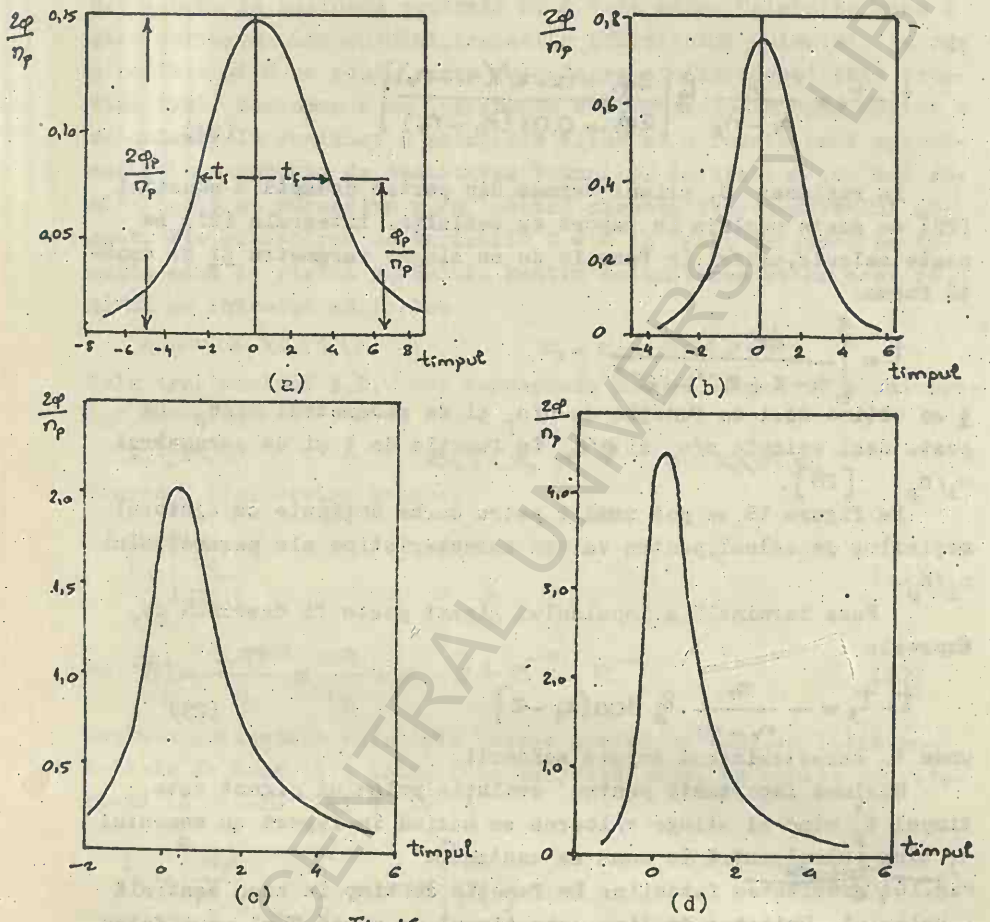


Fig. 16

Figura 17 reprezintă timpul t'_p de atingere de către pulsul gigant a valorii sale maxime, t'_p, în funcţie de n_i/n_p [28].

Pentru $n_i/n_p > 5$, ($\lg n_i/n_p > 1,6$), se poate scrie aproximativ : $t'_p \simeq 7,9\ n_p/n_i$. Figura 17 poate servi pentru calcularea unui alt parametru t_r, care reprezintă momentul în care pulsul gigant ajunge la jumătate din valoarea sa de vîrf. Se găseşte empiric că în domeniul util $t_r \simeq 0,4\ t'_p$.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Timpul de formare, adică intervalul de timp între momentul comutării şi momentul în care pulsul gigant atinge valoarea sa maximă este $t_p + t_1$. Mărimea t_1 depinde de densitatea iniţială a fotonilor. Mărimea φ_i se poate evalua astfel: pe perioada de excitare, inversiunea şi densitatea fotonilor cresc spre valorile iniţiale n_i şi φ_i.

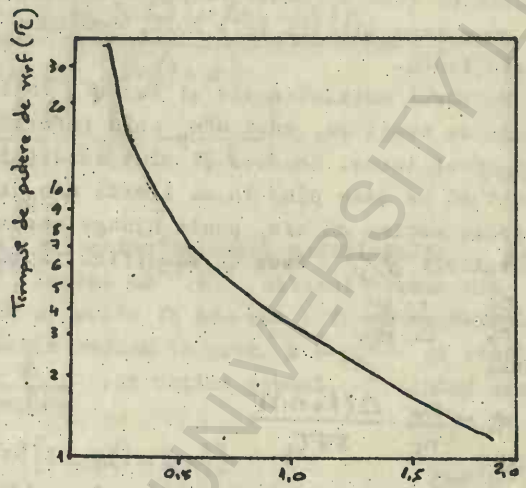


Fig. 17.
$t_p' - t_1$ = frontul de creştere al pulsului.

Fenomenele principale care însoţesc evoluţia fluxului φ sînt emisia spontană cu timpul de viaţă τ_2, emisia stimulată şi pierderile în fotoni, descrise de parametrul γ, înainte de comutare.

Vor fi luaţi în consideraţie numai fotonii care au direcţia utilă, adică cei care vor da naştere fasciculului laser. Presupunînd că N_2 ioni sînt în stare excitată, numărul de fotoni emişi spontan pe secundă în direcţia bună este $N_2 \Omega / 4\pi\tau_2$, unde Ω este unghiul solid al fasciculului laser.

De observat că se poate scrie:

$$2N_2 = N_2 - N_1 + N_2 + N_1 = N_0(1 + n)$$

Ecuaţia diferenţială care înlocuieşte (9) în timpul perioadei de excitare se scrie deci sub forma:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{1+n}{2\tau_2} + \left[\frac{\alpha_0 \ell n}{t_1} - \frac{\gamma'}{\gamma^2} \cdot \frac{\tau}{1} \right] \varphi \qquad (26)$$

cu $\gamma' > \gamma$, γ' corespunzînd pierderilor dinainte de comutare. Luînd iarăşi τ ca unitate de timp se obţine:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\Omega(1+n)\tau}{8\pi\tau_i} + \left[\frac{n}{n_p} - \frac{\gamma'}{\gamma}\right]\varphi > 0 \qquad (27)$$

Practic se face o eroare foarte mică dacă se consideră partea stîngă a inegalităţii (27) nulă, deoarece variaţia lui φ este foarte lentă.

Factorul multiplicativ al lui φ în (27(este negativ în perioada de excitare, căci n/n_p este inferior lui γ'/γ ,dacă nu există efect laser. Acestea şi sînt condiţiile experimentale care permit să se ştie pînă la ce limită n/n_p se poate apropia de γ'/γ Se poate estima că n/n_p poate ajunge aproximativ pînă la jumătatea valorii γ'/γ ,ceea ce semnifică faptul că

$$\frac{n_i}{n_p} \simeq \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma'}{\gamma} \qquad (28)$$

Atunci

$$\varphi_i \simeq \frac{n_p}{n_f} \cdot \frac{\Omega(1+n_i)\tau}{8\pi\tau_i} \qquad (29)$$

Valoarea lui φ_i astfel obţinută este evident grosieră. Dar din cauza caracterului logaritmic al relaţiei (24),dacă φ_i se înmulţeşte prin $\underline{lo}$, t_1 nu va fi înmulţit decît prin 1,1. Calculele de mai sus s-au făcut în ipoteza că procesul de comutare se produce practic instantaneu la $\underline{t = o}$. Această metodă s-a putut generaliza şi pentru comutări mai puţin rapide [29] .Cazul comutării ultrarapide tratat aici permite înţelegerea fenomenului de comutare progresivă,dar acest studiu permite determinarea mai directă a lărgimii pulsului.

Stabilirea condiţiilor optimale de funcţionare.

Reglarea cuplajului γ_c permite să se varieze puterea şi energia de ieşire a pulsului gigant. Trebuie căutată valoarea γ_c care face puterea de vîrf maximală,presupunînd că toţi ceilalţi parametri de funcţionare,deci şi inversia iniţială n_i ,rămîn constanţi. Pierderile totale $\gamma = \gamma_i + \gamma_c$ determină inversia de prag n_p,după ecuaţia:

$$\alpha_o \ell n_p = \gamma_i + \gamma_c \qquad (30)$$

Dacă γ_i este constant,se poate considera n_p sau γ_c ca variabile independente de problema pusă. Ecuaţia (2o) poate fi scrisă eli-

minînd γ_c prin intermediul ecuaţiei (30) şi exprimînd pe t_1 prin

$$t_1 = \ell\eta\,(1+\varepsilon)/c \qquad (31)$$

cu $\ell\eta/c$ ca durată a traversării materialului activ, sub forma:

$$P = \frac{\varphi_p . N_o . V . h\nu . \gamma_c}{t_1} = \frac{\varphi_p . N_o . V . h\nu . (\alpha_o \ell n_f - \gamma_i) c}{\ell\eta(1+\varepsilon)} =$$

$$= \frac{N_o . h\nu . \alpha_o c}{\eta} \cdot \frac{V}{1+\varepsilon} \cdot \varphi_p \cdot \left[n_f - \frac{\gamma_i}{\alpha_o \ell} \right] \qquad (32)$$

Primul raport din ecuaţia (32) caracterizează materialul; ca. pentru rubin este 4,17 x 10^{-10} Joules $cm^{-3}.s^{-1}$. Ultimul termen din ecuaţia (32) este variabil şi poate fi pus sub o formă mai simplă, făcînd să intervină populaţia redusă la prag, $p = \frac{n_p}{n_i}$ şi coeficientul de pierderi $q = \frac{\gamma_i}{\alpha_o \ell n_i}$. Se obţine atunci, ţinînd seama şi de (19):

$$\varphi_p \left[n_f - \frac{\gamma_i}{\alpha_o \ell} \right] = \frac{1}{2} n_i \left[1 - p(1 - \beta p) \right] \qquad (33)$$

Cuplajul care face puterea maximală corespunde valorii lui p care face expresia (33) maximală la un factor de pierderi q dat. Cu ecuaţiile (32) şi (33) se obţine reprezentarea din figura 18 [30] a condiţiilor ideale de funcţionare a unui laser declanşat.

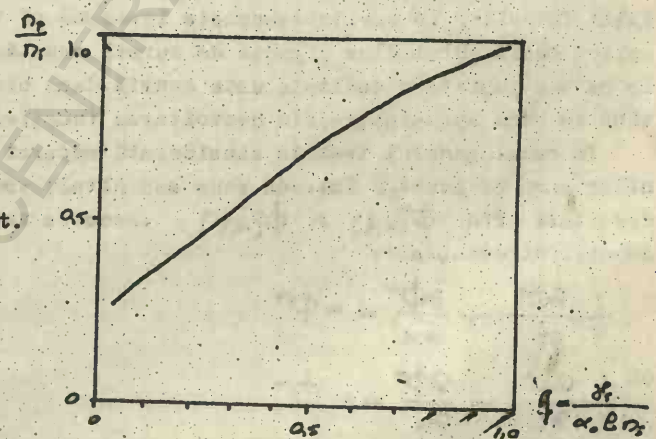


Fig.18

Condiţiile ideale de funcţionare a unui laser declanşat.

Cînd se găseşte valoarea p optimală, se poate calcula n_p şi γ_c, dacă n_i şi γ_i sînt cunoscute. Dar rareori valorile parametrilor n_i şi γ_i sînt cunoscute cu precizia dorită. In raţionamentele

prezentate mai sus s-a presupus că γ_c este constant în timp. S-a studiat formarea unui puls gigant şi-n condiţii mai generale decît cele care au fost luate în consideraţie aici [31].

Deşi ipotezele din această ultimă referinţă nu sînt aplicabile laserilor declanşaţi, concluzia generală care se degajă de aici rămîne valabilă şi-n cazul prezentat. Ea se formulează astfel: pentru obţinerea unei puteri maximale într-un puls gigant, trebuie plecat cu un γ_c slab şi crescut rapid pînă la valoarea sa maximală apropiată de 1, în momentul în care densitatea radiaţiei atinge maximum în cavitate. Pentru a mări pe γ_c trebuie făcută o a doua comutare care trebuie să fie sincronizată cu prima. Acest procedeu este cunoscut ca metodă de transmitere a pulsului. Aceasta este aplicabilă în cazurile cînd se poate regla coeficientul de reflexie al uneia dintre oglinzi, în funcţie de timp sau cînd se poate comuta traiectul optic între oglinzi ai căror coeficienţi de reflexie sînt diferiţi.

Generalizări; perspective

In teoria prezentată a pulsurilor gigante care a fost expusă s-au făcut ipoteze simplificatoare pentru a face problema suficient de simplă şi-n felul acesta şi condiţiile de aplicare a teoriei sînt limitate.

Deja s-a specificat că s-a neglijat variaţia spaţială a densităţii fotonilor în cavitate; aceasta înseamnă că teoria nu se poate aplica decît pulsurilor gigante de durată scurtă. In consideraţiile de mai înainte o cavitate este scurtă dacă binomul $1 + \alpha\ell$ se obţine cu bună aproximaţie, din dezvoltarea funcţiei exponenţiale

In cazul general trebuie considerată separat densitatea fotonilor care se propagă într-un sens sau altul; vom nota această densitate prin $\phi^+(x,t)$ şi $\phi^-(x,t)$. Acestea verifică sistemul de ecuaţii diferenţiale:

$$\frac{1}{v}\cdot\frac{\partial\phi^+}{\partial t} + \frac{\partial\phi^+}{\partial x} = \alpha\phi^+$$

$$\text{şi}\quad \frac{1}{v}\cdot\frac{\partial\phi^-}{\partial t} - \frac{\partial\phi^-}{\partial x} = \alpha\phi^- \qquad (34)$$

în care v este viteza de propagare a luminii în mediu.

Inversiunea verifică ecuaţia:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -2\alpha v\left[\phi^+ + \phi^-\right] \qquad (35)$$

Se ţine seama de pierderile pe oglinzi, prin condiţiile la limită impuse fluxurilor Φ^+ şi Φ^-. Aceste ecuaţii nu au soluţii simple ca cele pe care le-am studiat mai sus, dar dacă se fac unele aproximaţii rezonabile, se găseşte că $(\Phi^+ + \Phi^-)$ este soluţia ecuaţiei diferenţiale pe care am considerat-o.

Studiul prezentat aci nu ţine seama în plus, de un alt fenomen foarte important; s-a neglijat distribuţia spectrală a radiaţiei de fluorescenţă şi proprietăţile selective ale cavităţii Fabry-Perot. Dacă se excită cavitatea foarte puţin peste prag, sînt şanse de a se opera asupra unui singur mod. Aceasta nu se întîmplă însă la laserul declanşat. Trebuie considerată evoluţia simultană a unui număr mare de moduri pe un interval de frecvenţe. Pentru a studia fenomenul ce caracterizează pulsurile gigante ar trebui să se ţină cont de interacţia între un număr mare de moduri, toate întreţinute prin aceeaşi sursă de ioni excitaţi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. Laseri cu solid cu patru nivele.

Laserii cu patru nivele se deosebesc de cei cu trei nivele prin faptul că ciclul lor de excitare şi de emisie se efectuiază prin intermediul a patru nivele energetice. Tranziţiile stimulate nu se termină pe nivelul fundamental,ci pe un nivel intermediar care are un timp de viaţă relativ scurt.Deoarece acest nivel terminal este în mod obişnuit vid,este posibil să se realizeze inversia de populaţie cu o cheltuială de energie relativ moderată, în timp ce pentru rubin,sistem cu trei nivele,jumătate din atomii activi trebuie să fie excitaţi înainte ca emisia stimulată să compenzeze absorbţia.

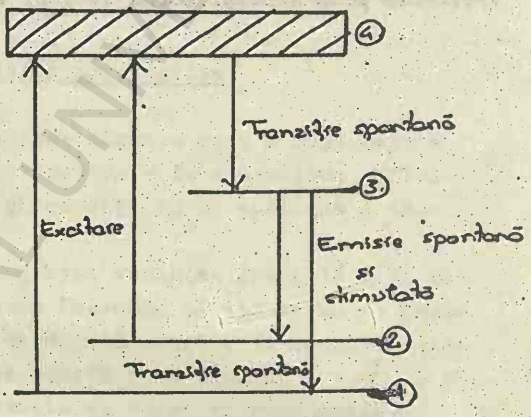


Fig.19. Diagrama simplificată a unui laser cu patru nivele.

Figura 19 dă schema nivelelor de energie. Aceasta se referă la un ion din cristal gazdă.

Cîmpurile cristaline ridică degenerescenţele nivelelor multiple ale ionului activ şi formează o bandă de absorbţie relativ largă(materializată prin nivelul 4). Acestea facilitează deasemenea tranziţia de pe nivelul 4 pe nivelul 3,nivel de plecare pentru emisia stimulată.

Intervalul de energie între nivelul terminal 2 şi nivelul fundamental 1 variază de la un ion la altul,dar este,în general mai mic decît intervalul de energie între nivelele 2 şi 3 .

Apoi,timpul de viaţă al nivelului 2 trebuie să fie mic,pentru a nu se produce un fenomen de dopare. Inainte ca emisia stimulată

să fie preponderentă, popularea nivelului 2 este determinată prin condiţiile de echilibru termic între nivelele 1 şi 2. Deaceea pentru ca nivelul 2 să nu fie populat nici prin mişcarea termică dezordonată a moleculelor mediului, cristalul se imersează într-un mediu refrigerent (de exemplu gaze lichefiate). Prin urmare, pentru ca nivelul 2 să rămînă practic neocupat, trebuie ca intervalul W_2-W_1 să fie mai mare decît $\underline{kT}$, iar viteza de pompaj şi inversia sînt în acest fel, funcţie de temperatură.

Cea mai mare parte din laserii cu patru nivele lucrînd în regim relaxat sînt excitaţi cu lămpi „flash". S-a instituit obiceiul să se publice energiile de pompaj de prag pentru fiecare radiaţie laser. Aceste energii minimale pentru crearea efectului laser pot fi asigurate cu o lampă „flash" cu xenon. Energiile de prag depind puternic de durata de pompaj, raportată la timpul de viaţă de fluorescenţă. Dacă materialul are un timp de viaţă mic în raport cu durata de pompaj, energia de prag se micşorează cînd durata de excitare se micşorează. In plus, aceste praguri depind deasemenea de randamentul său efectiv.

Este destul de greu să se facă o descriere sistematică şi completă a laserilor cu patru nivele; există un număr mare de combinaţii posibile între ionii activi şi mediile gazdă. Există un număr atît de mare de publicaţii în acest subiect, încît a devenit dificilă chiar abordarea sa bibliografică. Acest studiu este cu atît mai dezagreabil cu cît, unii autori au publicat cîte o lucrare pentru fiecare amestec ion-mediu gazdă, deşi în cercetarea experimentală se folosesc practic aceleaşi metode şi aceleaşi dispozitive experimentale. Din aceste motive vor fi prezentate aici numai principiile generale, reducînd la minimum posibil detaliile tehnice.

Laserii cu patru nivele cei mai cunoscuţi sînt cei cu cristale dopate cu ioni de uraniu în concentraţii scăzute, sau cu elemente rare. Sorokin şi Stevenson [32] au observat efect laser cu ioni de uraniu (U^{3+}) şi samariu (Sm^{2+}) în cristalele de fluorură de calciu CaF_2, la foarte puţin timp după descoperirea laserului cu rubin. De atunci s-a realizat un număr impresionant de mare de laseri cu patru nivele.

Cel mai interesant pare să fie cel cu ioni de neodim Nd^{3+}, deoarece poate da efect laser pe mai multe frecvenţe şi-n mai multe medii gazdă. Deasemenea pot fi dopate diferite sticle. Laserul cu neodim este singurul care intră în conpetiţie cu laserul cu rubin, în ceea ce priveşte puterea de ieşire.

Inainte de prezentarea proceselor fizice ale laserilor cu patru nivele, vor fi prezentate cîteva noţiuni privind structura nivelelor de energie la ionii de pămînturi rare.

2.1. Noţiuni, privind spectroscopia ionilor de pămînturi rare.

In tabloul periodic al elementelor, elementele rare încep după xenon, care este al cincizecilea element. Pentru xenon, păturile pentru care numărul cuantic principal este n =1, 2 şi 3 sînt saturate. Pătura cu n = 4 are subpăturile sale s, p, d saturate; subpătura 4f poate primi 14 electroni şi este complet vidă. Dar pătura n = 5 are deja 8 electroni care umplu orbitele 5s şi 5p. In notaţii clasice, se poate deci scrie configuraţia electronică a xenonului sub forma:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$$

Toate elementele care urmează după xenon au această structură electronică, cu un surplus de electroni pe orbitele 4f, 5d, 6s etc.

Primii, electroni suplimentari nu se plasează pe orbitele cele mai profunde 4f, ci pe orbitele externe 6s. Cesiul şi bariul, de exemplu care urmează după xenon, au, respectiv unul şi doi electroni 6s. Elementele de pămînturi rere încep după bariu; prin urmare electronii vor umple orbitele vide 4f. Pe tabelul 1 se poate urmări structura electronică a primilor atomi de pămînturi rare, unde se indică numai electronii 5s şi 5p deoarece restul structurii este cea a xenonului.

Tabelul 1

Structura electronică a păturilor periferice la elementele 57-62.

N	Element	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s
57	La	o	2	6	1	o	o	2
58	Ce	1	2	6	1	o	o	2
59	Pr	3	2	6	o	o	o	2
6o	Nd	4	2	6	o	o	o	2
61	Pm	5	2	6	o	o	o	2
62	Sm	6	2	6	o	o	o	2

Diferenţele de energie între orbitele 4f şi 5d sînt în general mici şi-n cazul unor elemente de pămînturi rare pe starea fundamentală, distribuţia electronilor pe orbite nu este cunoscută.

Un ion bivalent de pămînt rar se formează dacă atomul pierde electronii săi 6s .Un ion trivalent se formează cînd atomul pierde electronul său 5d, dacă are unul sau altul din electronii 4f . Un ion bivalent sau trivalent de pămînt rar este deci mai simplu decît atomul corespondent. In starea lor fundamentală ei sînt numai electroni 4f în plus, faţă de structura de bază a xenonului.In tabelul 2 putem urmări numărul de electroni 4f ai acestor ioni şi simbolul lor spectroscopic clasic, care descrie starea fundamentală a acestui ion [33] .De remarcat că acestor ioni li se poate aplica cuplajul Russel-Saunders. Marea complexitate a spectrelor ionilor de pămînturi rare provine din numărul mare de stări care au aproape aceeaşi energie.

Tabelul II.

Electroni 4f şi nivele de energie aparţinînd unor ioni de pămînturi rare

R^{2+}	R^{3+}	4f	Starea fundamentală
-	La	o	^1S_o
La	Ce	1	$^2F_{5/2}$
Ce	Pr	2	$^3H_4$
Pr	Nd	3	$^4I_{9/2}$
Nd	Pm	4	$^5I_4$
Pm	Sm	5	$^6H_{5/2}$
Sm	Eu	6	^7F_o
Eu	Gd	7	$^8S_{7/2}$
Gd	Tb	8	$^7F_6$
Tb	Dy	9	$^6H_{15/2}$
Dy	Ho	1o	$^5I_8$
Ho	Er	11	$^4I_{15/2}$
Er	Tm	12	$^3H_6$
Tm	Yb	13	$^2F_{7/2}$
Yb	Lu	14	^1S_o

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Configuraţiile ionului excitat, de cea mai mică energie, corespund cazului în care unul din electronii 4f este adus pe orbita vidă 4f sau 5d.

S-a arătat că se obţin în această manieră 241 configuraţii pentru ionul Nd^{3+} cu 5393 tranziţii permise [33]. Pentru ionul de samarin (S_m^{3+}) există 1994 configuraţii şi 3o66o4 tranziţii.

Nomenclatura nivelelor de energie la elementele pământurilor rare, va fi explicată, pe modelul structurii ionului de neodim(Nd^{3+}) Acest ion are trei electroni pe subpătura 4f. In starea fundamentală, orbitele lor sînt astfel că momentele lor unghiulare orbitale se adună, pentru a da 3+2+1 = 6 (în unităţi atomice. Simbolul I din ultima coloană a tabelului 2 exprimă că L = 6, deoarece I este al şaselea termen din seria spectroscopică convenţională P,D,F,G,H,I, K..... Spinii celor trei electroni fiind paraleli şi spinul total $\frac{3}{2}$ (în unităţi de momente unghiulare) momentul cinetic total este $6 - \frac{3}{2} \hat{=} \frac{9}{2}$ (spinii fiind antiparaleli la momentul cinetic orbital). După regulile de însumare a momentelor unhgiulare, momentul cinetic total, sumă a momentului cinetic orbital 6 h şi momentului unghiular de spin 3/2 t, poate lua următoarele 4 valori:

$\frac{9}{2}\hbar$, $\frac{11}{2}\hbar$, $\frac{13}{2}\hbar$ şi $\frac{15}{2}\hbar$. Nivelele corespund acestor momente sînt: $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ şi $^4I_{15/2}$.

Primul termen din această serie $^4I_{9/2}$, cu energia cea mai joasă reprezintă starea fundamentală.

Ceilalţi reprezintă primele nivele excitate ale ionului Nd^{3+}. Aceste nivele se disting unele de altele prin orientarea spinilor lor în raport cu momentul cinetic unghiular total. Se obţin alte nivele excitate considerînd alte combinaţii de momente cinetice. De reţinut că toate aceste nivele fiind multiplete, ele se pot descompune în cîmpuri electrice şi magnetice.

In tabelul 2 s-au plasat ionii care au acelaşi număr de electroni pe aceeaşi linie (de exemplu S_m^{2+} şi Eu^{3+}), deoarece acest lucru implică faptul că starea lor fundamentală este aceeaşi. Aceasta nu înseamnă, totuşi, că ordinea stărilor lor excitate este aceeaşi. Pentru ionii trivalenţi, cu excepţia ionului de terbiu (Tb^{3+}), toate nivelele de deasupra valorii de 5o.ooom^{-1} au configuraţii de tipul $4f^n$ [33].

Tranziţii între aceste nivele sînt interzise prin regulile de

selecţie obişnuite. Aceste tranziţii, normal interzise, dau totuşi naştere unor spectre de linii fine, în domeniul vizibil, atunci cînd aceşti ioni de pămînturi rare sînt încorporaţi în cristale, datorită cîmpurilor cristaline asupra ionilor. Aceste tranziţii 4f —— 4f sînt mult mai slabe decît tranziţiile permise 5d — 4f.

Nivelele de energie $4f^{n-1}$ 5d ale ionilor bivalenţi de pămînturi rare sînt mult mai joase decît ale ionului trivalent, care are acelaşi număr de electroni; stările ionului de S_m^{2+}, $4f^{n-1}5d$ au energii inferioare valorii 20.000 cm^{-1}, iar cei ai ionului de disprosiu (Dy^{2+}) sînt deasupra valorii 16.000 cm^{-1}.

Prezenţa nivelelor $4f^{n-1}5d$ dă ionilor bivalenţi de pămînturi rare o bandă de absorbţie largă şi puternică, dispusă, în particular într-o regiune utilă pentru pompaj.

Cînd populaţia este transferată pe o stare excitată $4f^n$, sistemul se găseşte în condiţii favorabile pentru efect laser, deoarece revenirea pe starea fundamentală nu se poate face decît prin tranziţii 4f - 4f a căror fineţe spectrală permite atingerea pragului.

Avantajele ionilor bivalenţi ai pămînturilor rare pe care-i vom studia în cazul neodimului, sînt parţial anulate prin faptul că forma bivalentă nu este în general forma cea mai stabilă a acestor ioni. Dacă nu se iau măsuri speciale, numai o mică parte de ioni de pămînturi rare introduse într-un cristal, rămîne în stare bivalentă.

Elementele seriei actinidelor sînt de acelaşi tip ca pămînturile rare. Proprietăţile de mai sus se aplică deci fără schimbări spectrelor de uraniu şi altor elemente din această serie.

2.2. Laserul cu neodim

Laserul cu neodim este unul dintre laserii cu patru nivele de cea mai mare importanţă. Ionul de neodim poate fi introdus în mai multe matrici suport. De remarcat deasemenea că s-au obţinut cu acest laser puteri radiante mai mari, decît cu oricare alte materiale laser cu patru nivele. Cristalele suport principale sînt $CaWO_4$ $SrWO_4$, $SrMoO_4$ şi $Ca(NbO_3)_2$. In aceste cristale se observă în general efect laser pe lungimile de undă din jurul valorii de 1,060 μ, care corespunde tranziţiei $^4F_{3/2} - {}^4I_{1/2}$ (Fig. 2o).

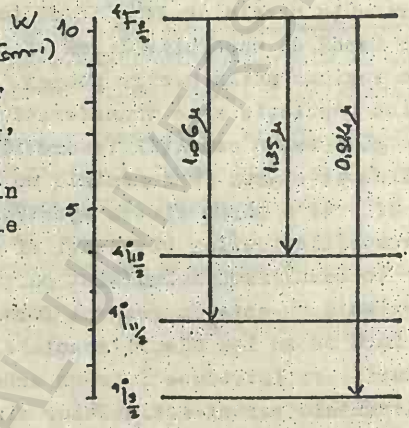


Fig.2o. Diagrama nivelelor neodimului într-un cristal, implicînd tranziţii laser. Fiecare nivel reprezintă în realitate un grup de nivele foarte strînse.

Pentru aceleaşi tranziţii, lungimile de undă sînt mai scurte în CaF_2 şi SrF_2 (1.044 μ) şi mai lungi Y_2O_3 şi Gd_2O_3 (1,078 μ). Tranziţiile $^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{13/2}$ (1,35 μ) şi $^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{9/2}$ (0,914 μ) dau deasemenea efect laser. Spectrul de fluorescenţă al neodimului într-un cristal constă dintr-o multitudine de linii care corespund tranziţiilor dintre diferite subnivele care au fost separate unele de altele în cîmp cristalin. In condiţii favorabile se pot folosi, în regim laser, un număr din aceste tranziţii.

Intervalul de separare a nivelelor $^4F_{3/2}$ şi $^4I_{11/2}$ depinde de mediul în care este imersat ionul de neodim. Vecinătăţile ionului pot varia nu numai în cristale diferite, ci şi în acelaşi cristal. Ansamblul rezultant al acestor nivele este în particular complicat mai ales cînd există un ion trivalent într-o matrice bivalentă. Neutralitatea electrică locală, pe domeniul de acţionare a unui ion de Nd dat se poate realiza în diferite moduri: prin lipsă de calciu

sau stronţiu,prin ioni interstiţionali de oxigen,prin împerecheri de ioni de neodim etc. Ionul de Nd dă atunci un spectru,în concordanţă cu cîmpul cristalin în care se găseşte.

Această problemă de compensaţie de sarcină se poate rezolva prin adăogarea de ioni alcalini metalici monovalenţi.Se introduce în general un metal alcalin(sodiu) în matrice,pentru a simplifica structura nivelelor ionului de neodim şi a reduce astfel numărul d de tranziţii care intră în competiţie. Diferite metode de compensare de sarcini conduc la spectre destul de diferite. Si-n felul acesta se poate explica numărul exagerat de publicaţii pe acest subiect. O analiză a spectrului de neodim în cristale reclamă studiul numeroşilor altor factori precum cel al mecanismului de compensare de sarcină. Lărgimea şi forma lunici sînt funcţii de temperatură şi de concentraţia ionilor Nd^{3+}; acest lucru este adevărat pentru toate liniile şi prin urmare pentru fiecare din pragurile lor de oscilaţie.

Rezumînd numeroasele experimente făcute pe laserul $CaWO_4$- - Nd^{3+} care se pare să prezinte combinaţia cea mai promiţătoare [34 - 35] pentru aceste generatoare de radiaţii se pot remarca următoarele: energiile de prag cele mai coborîte se obţin prin compensare de sarcină cu sodiu; la temperatura de 77°K linia cu lungimea de undă $\lambda = 1{,}065\ \mu$ prezintă pragul cel mai coborît,deşi se poate observa şi la temperatura ordinară a mediului;linia care se excită prima la temperatura ordinară este însă cea avînd λ = = 1,058 μ ; la 77°K există cel puţin două alte linii (1,064 şi 1,066 μ) care corespund tranziţiilor $^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{11/2}$; energiile de prag ale acestora sînt de ordinul 1 la 7 Joule.

Rezultatele de mai sus nu sînt adevărate decît pentru cristale compensate cu sodiu: în alte cristale,liniile sînt mult mai îndepărtate iar energiile de prag mult mai mari.

Cu un cristal de fluorură de lantan (La F3) se poate evita metoda compensaţiei; această este prima matrice trivalentă care a funcţionat într-un laser cu un ion activ trivalent.Structura nivelelor $^3F_{3/2}$ şi $^4I_{11/2}$ ale Nd^{3+} în LaF_3 poate fi urmărită pe figura 21.Tranziţiile laser care se observă la temperatura de 2o°K sînt reprezentate prin săgeţi groase. La temperatura de 77°K apar alte linii,care provin de pe subnivelul superior $^4F_{3/2}$. Pe figură sînt indicate punctat. Radiaţiile de fluorescenţă,trasate cu săgeţi subţiri pe desen nu se observă decît la temperaturi mai mari [34] .

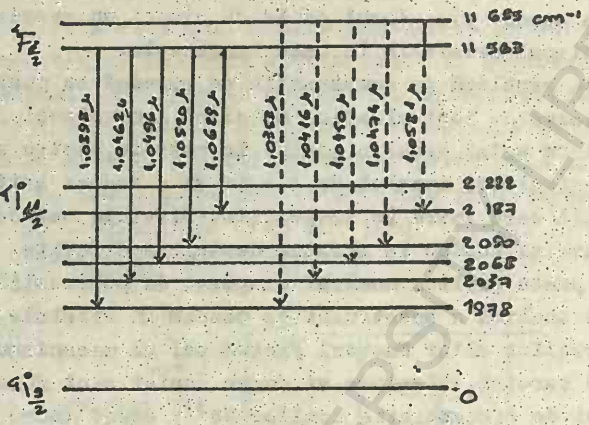


Fig.21. Radiaţiile de fluorescenţă ale La F_3 Nd^{3+}.

Intervalul între cele două nivele superioare este kT = 42 cm^{-1} De aici T = 60°K. Nivelul superior este deasemenea aproape vid la 20°K.

Apariţia unor radiaţii de fluorescenţă la temperaturi mai mari (77°K), permite să explice deasemenea unele anomalii observate la pragurile combinaţiilor Ca WO_4. Unele linii sînt greu de excitat la temperatură scăzută, deoarece nivelul superior al tranziţiilor implicate este slab populat în raport cu alte nivele.

Lungimile de undă ale radiaţiilor pe care s-a obţinut efect laser în sistemul La F_3, Nd^{3+} sînt 1,040 μ , 1,050 μ şi 1,063 μ .

Se evită deasemenea tehnica compensării în Y_2O_3 şi Gd O_3, deoarece Nd^{3+} se substituie unui ion trivalent. Efect laser s-a observat pe radiaţiile 1,073 μ şi 1,078 μ în $Y_2O_3Nd^{3+}$ şi pe 1,0741 şi 1,0789μ în Gd_2 O_3,Nd^{3+}. Pragurile sînt net mai înalte decît în cazul tungstenatului de calciu [36,37] .

Sticlele dopate cu Nd^{3+} sînt foarte cunoscute; laserii cei mai puternici cu Nd^{3+} sînt toţi de acest tip. Din numeroasele sticle testate combinaţia bariu-crown pare să dea cele mai bune matrice [38] .

Radiaţia laserilor cu sticlă dopată este foarte diferită la puteri mari sau slabe. Lărgimea spectrului creşte cu nivelul puterii de emisie. Pe figura 22 se poate urmări variaţia lărgimii spectrului cu energia electrică de pompaj, cu centrul de emisie dispus în apropierea lungimii de undă cu valoarea 1,061 μ , pe un cristal de

bariu- crown cu 6% în greutate Nd_2O_3.

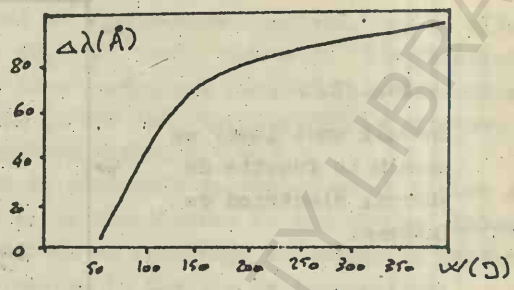


Fig.22 Lărgimea benzii laser obţinută cu sticlă cu neodim, în funcţie de energia electrică de pompaj.

Temporal, apar impulsuri neregulate, amortizate, uneori recurente. Fiecare impuls reprezintă o linie fină, dar caracterul aleatoriu al impulsurilor face ca ansamblul de impulsuri să fie reprezentat printr-un spectru a cărui lărgime se comportă ca-n figura 22

La un laser emiţînd forme de oscilaţii amortizate se constată că radiaţia, în excitare crescîndă, la prag, are un spectru care constă dintr-un vîrf larg de numai cîţiva Angstromi.

Apoi, intensitatea radiaţiei creşte, dar nu şi lărgimea ei spectrală. In continuare apar benzi laterale, de o parte şi de alta a frecvenţei centrale, distanţate la aproximativ 8 Å. Aceste benzi prezintă tendinţa de a se îndepărta de centrul liniei. La excitări şi mai puternice apar şi se deplasează noui picuri laterale.

Interpretarea spectrului laserilor puternici este destul de delicată. Prin mijloacele spectroscopiei fotografice clasice se obţin imagini care reprezintă energia totală integrată pe tot spectrul ce apare pe întreaga durată a fenomenului laser. Prin aceste metode nu pot fi surprinse variaţiile temporale.

S-a arătat prin spectroscopie ultrarapidă că spectrul radiaţiei variază în diferite pulsuri [39, 40]. Pe figura 23 se poate urmări variaţia energiei totale emise în funcţie de energia electrică de pompaj, pentru diferite viteze de pompaj (flash de 200 μs şi 1 ms Alte linii ale neodimului pe care se obţine efect laser sînt $^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{9/2}$ (9180 Å) şi $^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{13/2}$ (1,37 μ). S-au obţinut deasemeni laseri cu neodim în emisie continuă, pe lungimea de undă 1,06 μ [41]. Pe figura 24 se poate urmări curba de absorbţie a ionului de neodim în vizibil şi în invizibil apropiat în matricea de SrF_2 la T = 300 K, [42] care diferă de cel obţinut folosindu-se matricea de tungstenat de calciu [34].

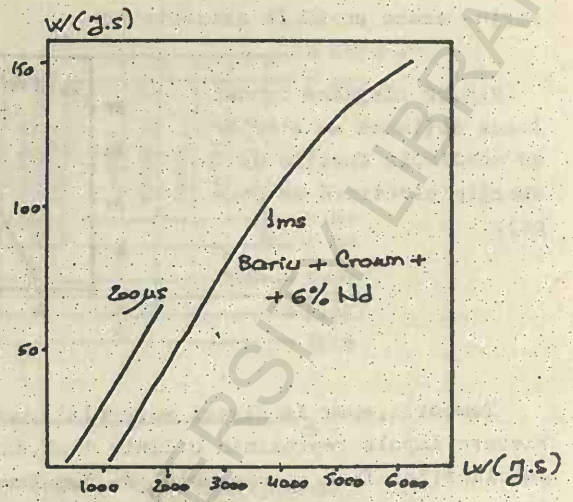


Fig.23.

Energia unui laser cu neodim în funcţie de energia electrică de intrare.

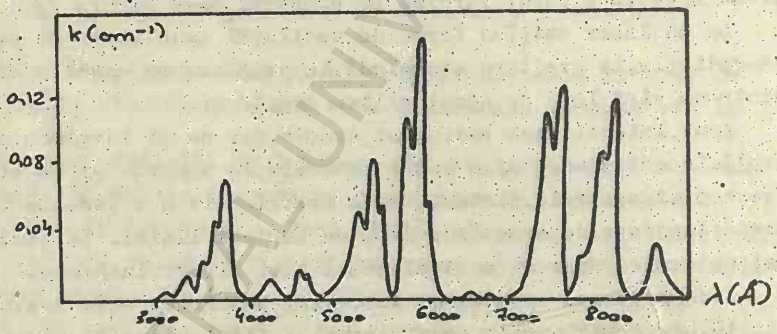


Fig. 24 Spectrul de absorbţie al $S_r F_2$, Nd^{3+}

In vizibil apar două zone de absorbţie importante. Cea mai intensă apare în jurul valorii de 5800 Å şi corespunde tranziţiilor $^4I_{9/2} \longrightarrow {}^2G_{7/2}$ şi $^4I_{9/2} \longrightarrow G_{5/2}$. Aceste nivele multiple sînt descompuse în cîmp cristalin lucru care conduce deasemenea la apariţia unei bande largi de absorbţie. Excitarea acestor nivele conduce la o excitare a nivelului $^4F_{3/2}$, nivel superior al tranziţiei laser. Această regiune de absorbţie cuprinsă între 5000 şi 6000 Å este în particular interesantă deoarece o mare parte din radiaţia solară se situează în acest domeniu spectral. Este prin urmare posibil să se excite un laser cu neodim cu lumină dela soare concentrată cu oglinzi. Calculele arată că un laser cu neodim pom-

pat cu radiaţii solare este realizabil [43]

Dela primul laser solid cu funcţionare continuă, timp de câteva secunde realizat cu Ca WO_4, Nd^{3+}, prin răcire la 77°K, folosindu-se compensarea de sarcină şi-n consecinţă micşorînd numărul nivelelor prin adăogarea de sodiu în cristal, funcţionarea în continuu a devenit posibilă la temperatura ordinară [44].

Prin progresele făcute în sistemele de pompaj şi de răcire s-a ajuns la alungirea duratelor de funcţionare la ore întregi. Important de remarcat este şi faptul că frecvenţa de emisie în continuu a laserilor Ca W O_4, Nd^{3+} variază în funcţie de temperatură: 1,0650 μ la temperatura oxigenului lichid, 1,0582 μ la temperatura ordinară. Aceste radiaţii corespund la tranziţii diferite. Schimbarea tranziţiei se explică prin efectul temperaturii asupra populaţiilor corespunzînd diferitelor subnivele capabile să fie nivele superioare în sistemele de tranziţii laser.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.3. Laseri cu uraniu

Uraniul dă efect laser în matricile CaF_2, SrF_2 şi BaF_2. Deşi aceasta este unul dintre primele cinci sisteme ionice studiate pentru laseri sînt încă multe probleme nerezolvate în ceea ce priveşte structura nivelelor sale de energie şi tranziţiile laser. Spectrul de fluorescenţă cel mai bine studiat este cel de U^{3+} în matricea de CaF_2, spectru foarte complex, pentru care au fost avansate diferite explicaţii. Proprietăţile acestor cristale variază enorm dela un eşantion la altul; este aproape imposibil să fim siguri că tot uraniul introdus în cristalul de fluorură de calciu trece în stare trivalentă. Se încorporează în general ioni de U^{4+} asociaţi cu oxigen care are un rol în compensarea sarcinilor. Ionii U^{3+} intră deasemenea în joc în acest mecanism, deoarece ei înlocuiesc ionii bivalenţi de calciu (Ca^{2+}). Ionul F^- care face compensaţia de sarcină se dispune în diferite poziţii în matrice. Poziţia ionilor negativi compensatori, de fluor, fixează simetria cîmpului cristalin care acţionează asupra ionului de uraniu, U^{3+}. Experienţele de rezonanţă paramagnetică au arătat că, ionii U^{4+} sînt supuşi unui cîmp trigonal, iar ionii U^{3+} unui cîmp tetragonal sau ortorombic, depinzînd de poziţia ionului negativ de fluor [45].

Aceşti factori joacă un rol foarte important în producerea efectului deoarece schimbarea procentajului fiecăruia dintre ioni poate determina variaţii importante ale proprietăţilor diferitelor cristale. Sorokin şi Stevenson [32] au observat efect laser în CaF_2 dopat cu uraniu în concentraţii molare de 0,05 şi 0,10 %.

Cu cristale de acelaşi tip s-a obţinut efect laser pe lungimile de undă: 2,24 ; 2,44; 2,51; 2,57 şi 2,61 μ. Intensitatea acestor radiaţii depinde de concentraţia uraniului şi de temperatură.

O bandă de absorbţie dela 0,9 μ favorizează emisia pe lungimea de undă 2,61 μ, care provine de pe nivelul de energie $^4I_{15/2}$ (fig.25). O altă bandă de absorbţie de la peste 16000 cm^{-1} este mai puţin necesară pentru această radiaţie laser, dar este indispensabilă radiaţiei laser dela 2,51 μ. Numeroasele radiaţii laser şi variaţia proprietăţilor unui cristal faţă de altele, se explică prin prezenţa ionilor de U^{3+} plasat în poziţia de simetrie tetragonală sau ortorombică, ceea ce are drept consecinţă faptul că nivelele sînt descompuse în moduri diferite.

Pe figura 25 sînt prezentate unele dintre aceste nivele, puse în evidenţă prin studii de rezonanţă paramagnetică şi prin varia-

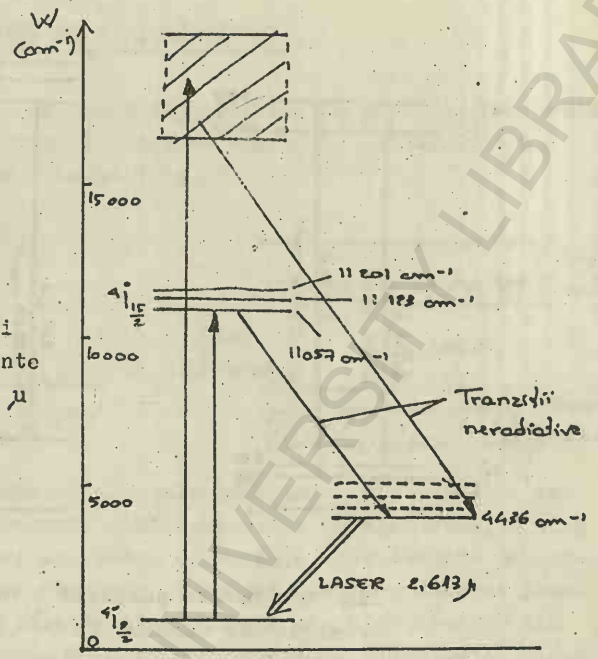


Fig.25

Producerea absorbției și emisiei fluorescente și laser pe $\lambda = 2{,}613\ \mu$ în $CaF_2\ U^{3+}$.

ția spectrului de fluorescență cu temperatura. Așa de exemplu se găsește că la 77°K linia 2,61 μ este predominantă, în timp ce liniile 2,57 μ nu apar sau sînt foarte slabe. La temperatură ordinară aceste ultime două linii sînt foarte puternice în detrimentul liniei 2,61 μ, ceea ce arată că tranzițiile care conduc la apariția acestor linii, se produc între nivele energetice puternic cuplate. La temperaturi joase, nivelul cel mai coborît, dispus la 4436 cm^{-1} de nivelul fundamental, este singurul suficient de populat; la temperaturi mai mari, cele trei nivele sînt, dimpotrivă, aproape egal populate. Este imposibil să se cunoască exact legea de variație a frecvențelor laser în funcție de temperatură prin spectroscopie de fluorescență, deoarece liniile sînt foarte largi. Se știe totuși că lungimea de undă medie, de valoare 2,51 μ crește cu 23 Å cînd cristalul este răcit dela 77°K la 4°K. Valorile pragului de pompaj variază destul de dezordonat cu variațiile de temperatură. De exemplu, pentru aceeași radiație, energia de prag scade foarte repede cînd cristalul este răcit dela temperatura ordinară la 77°K, pentruca aceasta să crească din nou, cînd cristalul este răcit pînă la 4° K. Dimpotrivă pragul de excitare al radiației 2,61 μ variază monoton cu variațiile de temperatură.

Producerea radiațiilor laser pe lungimile de undă $\lambda = 2{,}407\ \mu$ ș

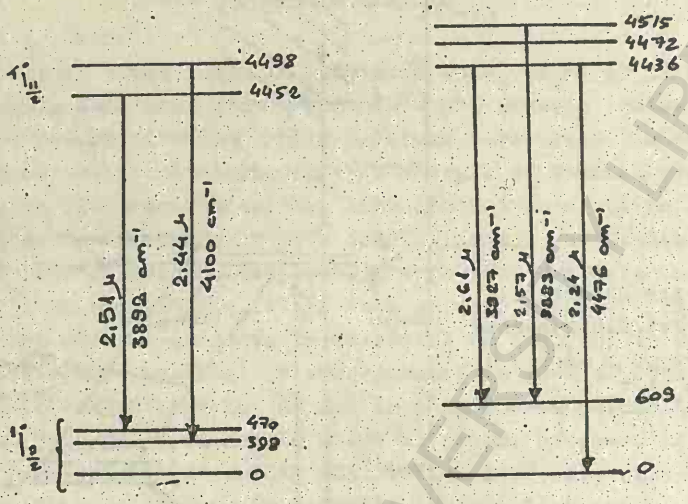


Fig. 26. Schema parţială a nivelelor de energie ale ionului de U^{3+} în CaF_2, cuprinzînd şi tranziţiile laser corespunzătoare.

a) Ionul cu compensare de sarcină. Simetrie tetragonală.

b) Ionul cu compensare de sarcină. Simetrie ortorombică.

şi $\lambda = 2{,}556\ \mu$ în combinaţiile $SrF_2\ U^{3+}$ şi BaF_2, U^{3+}, respectiv, se explică, în principiu prin aceleaşi mecanisme, întîlnite la laserul CaF_2. U^{3+}. Ca observaţie generală ionii U^{3+} plasaţi în poziţie tetragonală sînt pompaţi mai eficace în lumină verde, cei care sînt în poziţie ortorombică prezintă absorbţie mai puternică în infraroşul apropiat.

BCU IASI / UNIVERSITY LIBRARY

2.4. LASERI CU SEMICONDUCTORI

In laserii de acest tip, inversia de populaţie se produce între nivelele de pe fundul zonei de conducţie şi nivelele superioare ale zonei de valenţă (Fig.27)

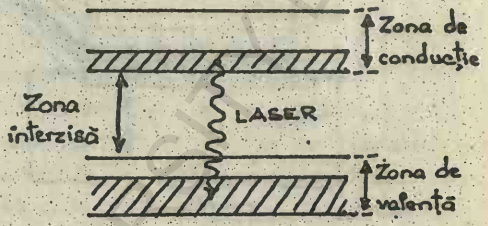


Fig.27
Principiul de funcţionare al laserului cu semiconductori

Se presupune că nivelele inferioare ale zonei de conducţie, reprezentată haşurat sînt completate cu electroni, în timp ce nivelele superioare ale zonei de valenţă, reprezentată nehaşurat, nu sînt ocupate de electroni şi conţin găuri. Producerea laserului apare datorită tranziţiilor forţate ale electronilor din zona de conducţie înapoi în zona de valenţă. Ca rezultat al recombinării electron-gaură se produce emisie forţată. Examinînd figura 27 se poate ajunge la concluzia că laserii cu semiconductori au două proprietăţi deosebite:

a) Frecvenţa ν a radiaţiei este nemijlocit legată de lărgimea zonei interzise W_g a materialului semiconductor ($\nu \approx \frac{W_g}{R}$)

b) Emisia forţată apare ca rezultat al tranziţiilor între zone ci nu între nivele energetice discrete; de aceea lărgimea benzii spectrale, adică domeniul în limitele căruia este posibilă emisia stimulată, poate fi destul de largă (de exemplu, pentru arsenum de galiu aceasta este $\Delta\lambda = 10$ nm).

De regulă, pentru obţinerea inversiei de populaţie se foloseşte o diodă cu semiconductori, cu tranziţie p - n, căreea i se aplică o tensiune de deplasare în sensul direct (Fig.28)

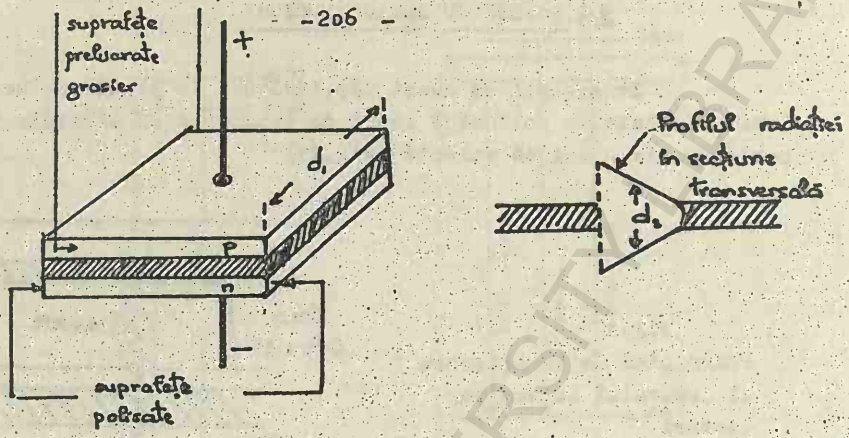


Fig.28

a) Schema de principiu a unui laser cu semiconductor, cu tranziție p-n

b) Distribuția transversală a intensității radiației laserului.

Grosimea zonei active de obicei este de 1 μm

Electronii pătrund în zona activă din partea zonei de tip n, iar găurile din partea zonei de tip p. Deoarece electronii liberi se găsesc în zona de conducție, iar găurile în zona de valență, aceste două părți ale zonei active parțial sînt umplute cu electroni, respectiv cu găuri. In afară de aceasta, deoarece electronii tind să treacă pe nivelele inferioare ale zonei, în timp ce găurile tind să treacă pe nivelele superioare relaxația interzonală producîndu-se practic foarte rapid, atunci se realizează condițiile reprezentate pe figura 27.

Dacă se ating condițiile de prag, atunci în zona activă apare laser. In acest caz funcțiile de oglinzi sînt îndeplinite de două suprafețe ale materialului semiconductor, care sînt bine polisate și dispuse paralel una față de alta (fig.28)

De obicei nici una din cele două suprafețe nu este acoperită cu vreun strat reflectant, deoarece, datorită indicilor de refracție mari pe care-i au materialele semiconductoare (de exemplu pentru arsenura de galiu n=3,6) pentru obținerea efectului laser este suficientă reflexia Frosnel pe suprafața de separare aer-semiconductor. Fasciculul laser prezintă secțiune transversală dreptunghiulară de bază d_1, egală cu lungimea diodei ($d_1 \simeq$ 0,1-1 mm) și înălțime d_2 care depășește cu mult grosimea zonei active (de obicei $d_2 \simeq$ 40 μm). Din această cauză fasciculul laser prezintă o lărgire unghiulară destul de mare, de aproximativ λ/d_1 în

planul tranziției și λ_2/δ_2 în planul perpendicular pe planul tranziției. Evident, folosind un sistem corespunzător de lentile fasciculul laser poate fi colimat.

Printre laserii cu semiconductori de cel mai mare interes pot fi subliniați următorii:

a) Pentru domeniile spectrale vizibil și infraroșu apropiat (λ = 8400 Å) deosebită importanță o prezintă laserul cu arsenură de galiu; sau laserul cu combinația triplă Ga $A_{S_{1-x}}$ P_x ($0 < x < 0,4$) . Variația indicelui de conținut, x conduce la variația lărgimii zonei interzise și de aici la variația lungimii de undă a radiației amplificate, care în acest caz se dispune în domeniul 8400 Å $\geq \lambda \geq$ 6000 Å . Laserul pe bază de arsenură de galiu cu dublă heterojoncțiune poate funcționa la temperatura camerei în regim continuu. Un laser de un astfel de tip este foarte important ca element de tranziție în liniile de legătură realizate pe bază de fibre optice.

b) Pentru infraroșu mijlociu [illegible] se folosesc combinații conținînd săruri de plumb, în particular combinațiile triple $Pb_{S_{1-x}}$ Se_x ($4\mu m < \lambda < 8,5\mu m$), $P_{b_{1-x}}$ S_{n_x} Te ($6,5\mu m < \lambda < 32\mu m$) și $P_{b_{1-x}}$ Sn_x Se ($9\mu m < \lambda < 30\mu m$). Astfel de laseri funcționează la temperaturi scăzute; pentru regimul de funcționare continuă $T < 77^{\circ}K$. La un indice de conținut x dat lungimea de undă a radiației se poate reconstrui cu ajutorul cîmpului magnetic, prin presiune hidrostatică sau pe calea variației curentului diodei. Ultimul procedeu este deosebit de simplu, deoarece schimbarea lungimii de undă se realizează pe seama temperaturii de încălzire a diodei provocată de pierderile neradiative și ohmice în materialul semiconductor. Încălzirea duce la schimbarea indicelui de refracție al materialului semiconductor care la rîndul său conduce la schimbarea lungimii efective a rezonatorului aparatului. Efectul de reconstrucție a frecvenței ca urmare a schimbării lungimii rezonatorului pe seama lărgirii termice este neglijabil de mic în comparație cu schimbarea reconstrucției lungimii de undă a laserului. Reconstrucția continuă a frecvenței laserului unimod sub acțiunea acestui efect este afectată de variația de $2\ cm^{-1}$, pînă cînd nu se produce saltul pe modul vecin. Saltul pe mod apare ca rezultat al deplasării picului de frecvență în spectrul de amplificare. Laseri cu semiconductori pe bază de compuși de plumb, se folosesc înainte de toate în spectroscopia în infraroșu și mai ales în spectroscopia de mare putere de rezoluție.

D. LASERI DE FRECVENTA VARIABILA

CAPITOLUL VIII

LASERI CU COLORANTI

In acești laseri în calitate de materiale active se folosesc soluții în apă sau alcool ale diferiților coloranți [1] Coloranții aparțin clasei mari a compușilor organici cu două legături conjugate. Electronii π ai acestor legături formează sarcina distribuită în lungul lanțului de legătură, pe care se pot deplasa cu o viteză mai mare sau mai mică. Delocalizarea acestor electroni, într-o oarecare măsură este asemănătoare cu delocalizarea electronilor în corpurile solide de exemplu în semiconductori. De aceea nu este uimitor faptul că acești electroni delocalizați pot să dea momente de dipol mari μ. Aceasta și este rațiunea pentru care moleculele de colbranți au adesea secțiuni eficace de absorbție mari ($\sigma \simeq 10^{-16}$ cm^2).

Dacă absorbția se produce în domeniul vizibil al spectrului soluția colorantului, chiar la concentrații mici, prezintă o colorare puternică în lungimi de undă mai mari decît a radiației la care s-a produs absorbția.

Datorită momentului de dipol $|\mu|$ mare timpul de viață al emisiei spontane este foarte mic (de 5-10 ns) iar eficiența cuantică

$$\left[\gamma = \frac{\tau}{\tau_{spontan}} \quad \text{în care} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{spont.}} + \frac{1}{\tau_{neradiativ}} \right]$$

foarte mare; în acest fel adesea colorantul prezintă fluorescență Coloranții care prezintă fenomene de fluorescență sînt candidați foarte potriviți la calitatea de mediu activ laser. Schema tipică a nivelelor energetice ale moleculelor de colorant în soluții este redată pe figura 1.

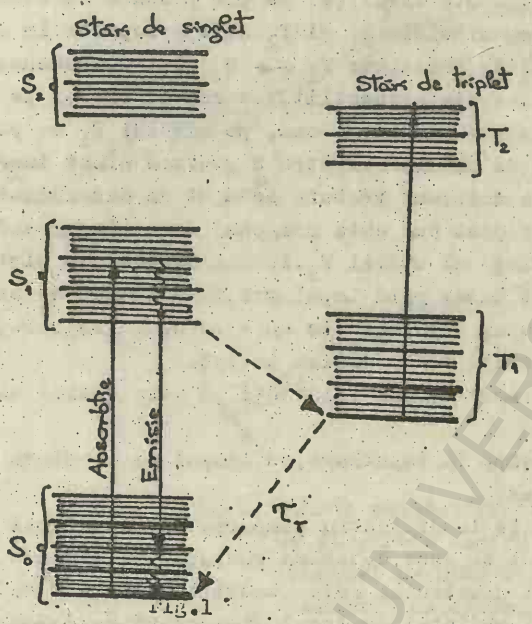


Fig.1

Diagrama nivelelor de energie la moleculele de colorant.

Fiecare stare electronică se reprezintă printr-o grupare de nivele de vibrație și de rotație.

Nivelele de vibrație de obicei se despart prin intervale de lărgimea 1400-1700 cm^{-1}, în timp ce intervalele dintre nivelele de rotație sînt de aproape o sută de ori mai mici. In realitate, deoarece lărgirea liniilor spectrale este destul de mare la lichide, liniile spectrale de rotație nu sînt rezolvate și prezintă un continuum deasupra nivelelor de vibrație. Deoarece numărul electronilor π-hibridizați de obicei este par, numărul total de spin S este număr întreg, iar molecula posedă stări de singleți (S=0), tripleți (S=1) ș.a.m.d. Generarea laserului apare prin tranziții între prima și a doua stare de singleți. Pe de altă parte, popularea stărilor de tripleți poate constitui un izvor de pierderi, deoarece tranzițiile de pe nivelele de tripleți T_1 pe nivelul T_2 provoacă absorbție pe lungimea de undă de generare. In multe cazuri pierderile prin absorbție sînt așa de mari încît efectul laser devine imposibil. Tranzițiile $S_1 \longrightarrow T_1$ (conversia prin intercombinație) nu este însoțită de radiație, deoarece pentru aceasta este necesară

schimbarea de spin.Aceste tranziţii se pot produce ca rezultat al ciocnirilor,deoarece nivelele S_1 şi T_1 sînt apropiate în scara energiilor.Tranziţiile radiative $T_1 \longrightarrow S_0$ sînt deasemenea interzise şi,în afară de aceasta probabilitatea realizării ei pe seama ciocnirilor este foarte mică.De aceea, pe nivelul T_1 se poate produce o amplificare de populare.Pentru a provoca efect laser continuu în soluţia de colorant trebuie adăugat un dezexcitator special de stări de triplet cum este oxigenul care micşorează substanţial timpul de viaţă al stării T_1.In caz contrar în sistem va fi posibil numai efect laser prin impulsuri,dacă timpul de creştere a impulsului de pompaj este mai mic cu o oarecare valoare,decît cel determinat de proprietăţile mediilor active.

Pomparea laserilor cu coloranţi pe cale optică se face după cum urmează:

a) cu o lampă în impulsuri,cu timpul de creştere a impulsului mai mic de 1μs;

b) cu un alt laser.Pentru pompărea cu laseri cel mai mult se foloseşte laserul cu azot,deoarece radiaţia sa dispusă în domeniul ultraviolet al spectrului este absorbită puternic de mulţi coloranţi,care emit radiaţii de fotoluminiscenţă în domeniul vizibil al spectrului.Un astfel de sistem de pompaj este foarte comod deoarece asigură un coeficient mare de amplificare şi un coeficient de acţiune activă (eficienţă) de ordinul 30-40% cu unii coloranţi

Se poate obţine regim continuu de efect laser prin pompare cu laser cu argon care funcţionează în undă continuă.

De obicei radiaţia tuturor laserilor cu coloranţi se caracterizează prin lărgime de bandă mare ($\Delta\lambda \simeq 10$ nm).In acest fel ei sînt mai potriviţi pentru producerea impulsurilor ultrascurte în lucru în regim de sincronizarea modurilor.Astfel,chiar în regim staţionar de producere a efectului laser cu rodamina 6G cu pompaj continuu s-au obţinut impulsuri de radiaţie cu lungime de aproximativ 1 ns.

Totuşi cea mai importantă urmare a lărgimii mari a benzii de emisie,constă în posibilitatea reconstrucţiei lungimii de undă a laserului cu ajutorul schemelor din figura 2 a şi b.

Ele permit realizarea reconstrucţiei lungimii de undă a radiaţiei în limita a cîţiva nanometrii,Folosirea unor scheme mai moderne,precum cele cu etalon Fabry-Perot dispus în interiorul rezonatorului laser,cu filtre de bandă îngustă,cu elemente de dispersie ş.a.m.d.,permite obţinerea unor linii spectrale foarte înguste.

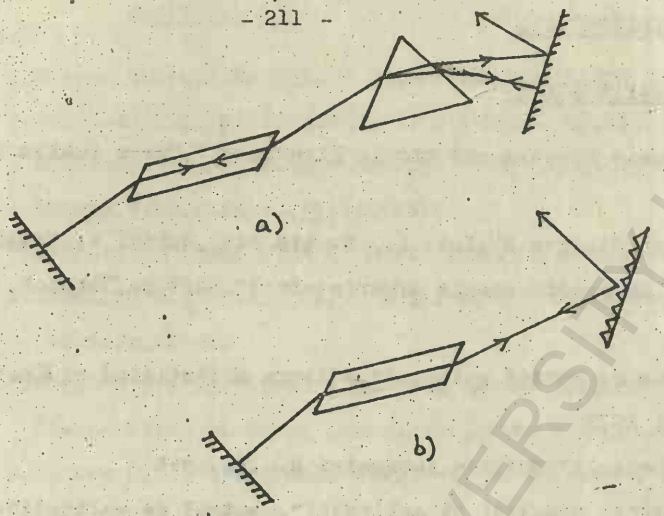


Fig.2. Schema rezonatorului laser cu elemente de dispersie pentru reconstrucţia lungimii de undă a radiaţiei $\lambda = \lambda_1$. Elementul de dispersie este prisma în figura a) şi reţeaua de difracţie în montaj Littrow -b)

Cu diferite tipuri de coloranţi se pot obţine efecte laser pe diferite lungimi de undă începînd din domeniul ultraviolet al spectrului ($\sim$ 3500 Å) pînă în infraroşul apropiat ($\sim$ 1 μm).

Laserii cu colorant au aplicaţii deosebit de importante în spectroscopie, după cum se va vedea mai departe şi-n fotochimie (în special în separarea izotopilor)

Aici au fost prezentate pe scurt numai elementele de bază ale laserilor cu colorant. Varietatea mare de tehnici de realizare şi cîmpul larg de aplicaţii, în concret, pot fi urmărite în sursele bibliografice cu destinaţie specială. [2-7]

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

CAPITOLUL I

1.Herzberg G.,"Atomic Spectra and Atomic Structure ",Dover Publications New York,1944

2.Gălăţeanu D.Bârcă,Giurgea M.,Iova I., Truţia Ath.,Sahini V.,Titeica R.,"Introducere în spectroscopia experimentală",Editura Tehnică, Bucureşti 1966.

3.Iova I.,"Elemente de optică aplicată",Editura Stiinţifică şi Enciclopedică"Bucureşti 1977

4.Cucurezeanu I."Laserii",Editura Academiei R.S.R.,1965

5.Levai St."Generatori cuantici şi aplicaţii",Centrul de multiplicare al Universităţii din Bucureşti"1980

6.Bennett,W.R. Jr ,"Metal Vapor Lasers" Comments on Atomic and Molecular Physics 1,15-26 (1969)

7.Silfast,W.T.,"Efficient C W Lasers Oscillations at 4416 Å.in Cd II " (1968),Appl.Phys.Letters 13,169-171.

8.Goldsborough John P.,Appl.Phys.Letters 15,159-161 (1969)

9.Popescù I.M.,Preda A.M.,Cristescu C.P., Cone,G.F., Sterian D.E.,Lupaşcu A.I.,"Probleme rezolvate de fizica laserilor",Editura tehnică, Bucureşti 1975

10.Iova I."Optica,Fizica Plasmei,Fizică Atomică şi nucleară",pag.155 Editura didactică şi pedagogică,Bucureşti 1984

11.Lengyel A.Bela,"Introduction to Laser Physics",John Wiley & Sons Inc. (1966)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL II

1.Burger H.C.und Dorgelo H.B.,Zs f.Phys.,23,258 (1924)

2.Ornstein L.S.und Burger H.C.,Zs.f.Phys.,28,135 (1924);29,241,(1924)

3.Ornstein L.S.und Burger H.C.,Zs.f.Phys,40,403, (1927)

4.Krönig R.Zs.f.Phys.,31,885(1925)

5.Sommerfeld A.und Hönl H.,Sitzungsber d.Press,Akad.,141,(1925)

6.Herzberg G.,"Atomic Spectra and Atomic Structure",Dover Publications New York,(1944)

7.Frish S.E.,"Opticeschie spectrî atomov",Gosudarstvennoe Isdatelistvo Fizico-Matematicescoi Literaturî,Moskva-Leningrad (1963)

8.Slater C.J.,"Electronic Structure of Molecules",Vol.I,McGraw-Hill Book Company (1963)

9.Condon E.U.,Shortley G.H.,"Theory of Atomic Spectra",Cambridge at the University Press (1964)

10.Gălăţeanu B.,Giurgea M.,Iova I.,Truţia Ath.,Sahini V.,Ţiţeica R., "Introducere în Spectroscopia Experimentală",Editura Tehnica, Bucureşti (1966)

11.Truţia Ath.,"Spectroscopie Optica,Atomică şi Moleculară"Univ. Bucureşti (1975)

12.Landau L.,Lifchitz E.,"Mecanique Quantique",Editions MIR-Moscou(1966)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL III

1. Wiese, W.L.,Smith M.W., and Glennon, B.M. National Standard Reference Data Series,NSRDS-NBS 4,U.S. Dep. of Commerce (1966).
2. Wiese W.L.,Smith M. W.,and Miles B.M. National Standard Reference Data Series,NSRDS-NBS 22, U.S. Department of Commerce (1969)
3. Bates D.R., and Damgaard A- (1949)Phil.Trans.A 242,1o1-122. (1949).
4. Holstein T. Phys. Rev. 72 ,1212 - 1233 (1947;II,ibid.83, 1159-1168 (1951)
5. S.E.Frisch „Opticeschie spectrîatomov" Gos.Izd.Fiz.-Mat Literaturîn,Moskva- 1963.
6. Van Trigt,C.I;Phys.Rev.,181 ,97-144,II:Phys.Rev.A1, 1298, 1314,III:Phys.rev. A4 13o3-1316 (1969,197o,1971)
7. Alpert D.A.,Mc.Conbrey A.O.and Holstein T (1949) Phys.Rev.76 ,1257-1259 (1949)
8. Salinger S.N.,and Rowe J.E.,J. Appl.Phys.,39 ,4299-43o7 (1968)
9. Schlie L.A.,Verdeyen J.T.,Cherrington B.E. and Wisniewski E. United States Air Force,Aerospace Research Laboratories,research report ARL 7o- o123 ,July 197o (unpublished)
1o. Phelps A.V. (1959) Phys Rev. 114 ,1o11- 1o25 (1959)
11. Biondi M.A.,Phys.Rev. 88 ,66o-665 (1953)
12. Iancu Iova. Private communication- 1975 (un published)
13. Gaur J.P.,Chamin L.M., Phys. Rev., 182 , 167, (1969)
14. Wisniewski E. Ph D.thesis, University of Illinois (1971) (unpublished)
15. Miller ,Verdeyen ,Cherrington (1971)
16. Veatch G.E., and Oskam H.J. Phys. Rev. A2, 1422- 1428 (1969)
17. Schmeltekopf A.L. and Fehsenfeld F.C. (197o) J.Chem.Phys.53, 3173- 3177.
18. Arrathoon R.(1969) J.Appl.Phys. 4o ,2875 -2883

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

19. Stefanova Margarita, Autoreferatul tezei de candidat în ştiinţe - Sofia (1980)

20. Bennett W.R.,Jr. and Kindlmann P.J.,Phys.Rev. 149,38-51(1966)

CAPITOLUL IV

1. Willett Colin S.„Introduction to Gas Lasers: Population Inversion Mechanisms",Pergamon Press (1974)

2. Dumitraş Dan „Laseri cu gaz" Editura Tehnică - Bucureşti (1982)

3. Yariv Amnon, „Quantum Electronics", John Wiley Sons (1967)

4. Schmeltekopt A.L. and Fehsenfeld F.C. J.Chem.Phys. 53 ,3173-3177, (1970)

5. Arrathoon, R. J.Appl-Phys. 40 ,2875 - 2883, (1969)

6. Massey H.S.W. şi Burhop E.H.S. „Electronic and ionic impact phenomena " vol. 1. Oxford ,(1969)

7. Vriens L. Phys. Lett. 8,260-261 (1964)

8. Long D.R. and Geballe R. Phys.Rev. A1 ,260-265 (1970)

9. Phelps A.V. Phys. Rev.99 ,1307 - 1312 (1955)

10. White A.D. and Gordon E.I. Appl.Phys.Letters 3 ,197 - 199, (1963).

11. Bennett,W.R.Tr.,Appl.Optics, Supplement 2 of chemical lasers p 3-33 (1965)

12. Young R.T. Tr, Willett C.S. and Manpin R.T. (1970) J.Appl. Phys. 41 ,2936 -2942 (1970)

13. Gordon E.I. and White A.D. Appl.Phys.Letters 3, 199-201(1963)

14. Bennett,W.R.Jr. Appl.Optics Supplement on Optical Masers, 24-61 (1962)

15. Field R.L.Jr. Rev.,Sci.Instr. 38 ,1720 -1723, (1967)

16. Weaver L.A. and Freiberg R.J. J.Appl.Phys. 37,1528-1535 (1966)

17. Freiberg R.J. and Weaver L.A. J.Appl.Phys. 38,250-262 (1967)

18. Gerritsen H.J. and Goefertier P.V. Appl. Phys. Lett.4,20-21 (1964)

19. Iova I.,Lasers and Applications,Proc. of the Int. Conf. and School Bucharest,p.969,(1983)

BCU CLUJ / UNIVERSITY LIBRARY

20. Faust W.L., Mc.Farlane, R.A, Patel C.K.N. and Garrett C.G.B, Phys.Rev. 6A ,1476 - 1486 ,(1964)

21. Levine J.S. and Javan A (1969) Appl.Phys.Letters 14,348-350 (1969)

22. Javan A.,Bennet W.R.Jr.şi Herriott D.R. Phys.Rev.Lett.6 , 106-110 (1961)

CAPITOLUL V

1. Davis C.C.,King T.A. „Gaseous Ion Lasers"
„Advances in Quantum Electronics" 3 ,169-454, (1975)

2. Silfast W.T.,Fowles G.R.,and Hopkins B.D. Appl.Phys.Letters 8 , 318 - 319 (1966)

3. Schiebel W. K. I E E E J. Quantum Electronics 6 ,574 -575 (1970)

4. Popescu I.M., s.a Canad. Journal of Phys. (1981)

5. Schuebel W.K. Appl.Phys.Letters 16 ,470 -472 (1970 b)

6. Schuebel W. K. I E E E J. Quantum Electronics 6 ,654 - 655

7. Bridges W.B. Appl. Phys.Letters 4 ,128-130 (1964) and Appl. Phys. Letters 5 ,39 ,(1964)

8. Bennett W.R. Jr.,Kuntson, J,W, Jr.,Mercer G.N.,and Detch J. L. Appl.Phys. Letters 4, 180-182 (1964)

9. Rudko R.I. and Tang C.L.,Appl.Phys. Letters 9, 41-44 (1966)

10. Goto T.,Kawahara A.,and Hattoris IEEE J. Quantum Electronics 7, 555-560 (1971)

11. Kitaeva V.F., Osipov Yu I., Rubin P.L. and Sobolev N.N. I E E E J. Quantum Electronics 5 , 72 -77 (1969)

12. Hatori S. and Goto T. Appl. Phys. Lett. 12,131-133 (1968)

13. Latimer I.D. Appl. Phys. Lett. 13, 333-335 (1968)

14. Bennett W.R. Jr. „Metal Vapor Lasers"
Comments on Atomic and Molecular Physics 1 ,15 -26,(1969)

15. Silfvast W.T.,Appl.Phys.Letters, 13, 169-171 (1968)

16. Hatori S. and Goto T. IEEE J. Quantum Electronics 5,531-538(1969)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

17. Ali A.W. and Kolb A.C., Appl.Phys. Letters 13 ,259-261(1968)
18. Ali A. W. and Kemple Paul C.Appl. Optics 11 ,2591-2596, (1972)
19. Hodgson R.T. Phys.Rev. Letters 25 ,494-497 (1970)
20. Waynant R.W.,Shipman J.D.Jr.,Elton R.C şi Ali A.W. Appl. Phys.Letters 17, 383-384 (1970/71)şi deasemenea „Laser Emission in the Vacuum Ultraviolet from Molecular Hydrogen"Proc IEEE 59, 679 - 684.
21. Waynant R.W.,Ali A.W. şi Julienne P.S.,J.Appl.Phys. 42,3406 3408 (1971).
22. Hodgson R.T.,and Dreyfus R.W. Phys.Rev. Letters 28 ,536-539 (1970)
23. Waynant R.W. Phys.Rev. Letters.28 ,533-535 (1972)

Capitolul VI

1 Dauling L. şi Wilson E.B.
" Introduction to Quantum Mechanics" 1935
2 Teller E.,Z. Physik, 61 ,458, (1930)
3 I.D. Landau şi E.M. Lifşiţ „Mecanica Cuantică" (Traducere din limba rusă) Ed.Tehnică (1965)
4. Hylleraas E.,Z. Physik, 71 ,739, (1931)
5. Jaffe G.,Z. Physik 87, 535,(1934)
6. Born M. und Oppenheimer E.,Ann.Physik, 84, 457 (1927)
7 R.Krönig, Z. Physik, 46, 814; 50 ,347,(1928)
8. Van Vleck, Phys.Rev.,33 ,467,(1929)
9. Wigner E.und Witmer E. Z. Phys.,51, 859,(1928)
10. Gaydon A.G. „The spectroscopy of Flames" London ,Quantum Chemestry, Chapman and Hall Litt.(1957)
11. Truţia Ath."Spectroscopie optică atomică şi moleculară" Univ Buc. (1975)
12. Agârbiceanu I.I.,Popescu I.M."Metode Optice ale Spectroscopiei hertziene" Ed.Acad.R.S.R.(1970)
13. Herzberg G.,"Molecular spectra and molecular structure" Vol I ,van Nostrand, Princeton (1955)
14. Elisevici M.A. „Spectroscopia Atomică şi Moleculară"(Traducere din limba rusă)Editura Academiei R.S.R.Bucureşti(1966)
15. Franck J. Trans. Far.Soc.21 ,536,(1925)
16. Condon E.,Phys. Rev. 32, 858,(1928)(fundamentarea în cadrul mecanicii cuantice a invariantei distanţelor şi vitezelor nucleelor în cazul tranziţiilor electronice)
17. Teader E.I.,Popescu I.I.,Collins C.B Rev.Roum.Phys.,24,291 (1979)

BCU Cluj / UNIVERSITY LIBRARY

18. Eyring H.; Walter John, Kimball G.
„ Quantum Chemistry", John Wiley & Sons, Inc (1965)
19. „Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules" Edited by H. Walther Springer-Verlag-Berlin-Heidelberg-New York(1976)
20. Bârcă-Gălăţeanu D., Giurgea M., Iova I., Sahini V., Truţia Ath. Tiţeica R. "Introducere în Spectroscopia Experimentală", Editura Tehnică-Bucureşti 1966.
21. Steinfeld I.J." Laser and Coherence Spectroscopy" Plenum Press, New York and London (1978)
22. Avram N. „Introducere în Spectroscopia Raman " Editura Facla-Timişoara (1982).
23. Slater C.J. „Electronic structure of Molecules" Vol.I. Mc Graw-Hill Book Company, Inc.(1963)
24. L.E.S. Mathias şi J.T. Parker, Appl.Phys.Letters 3 ,16,(1963
25. Takahiro Kasuya, David Lide Jr. Appl.Optics 6, 69-80,(1967)
26. J.D. Shipman Jr.; Appl.Phys.Letters 10 ,3, (1967).
27. E.L. Patterson, J.B. Gerardo, A.Wayne Johnson, Appl.Phys.Letters 21, 293 (1972)
28. E.T. Gerry Appl. Phys Letters 7 ,6 (1965)
29. A.W. Ali, A.C.Kolb, şi A.D. Anderson, Appl.Optics 6,2115(1967)
30. L.A.Newman şi T.A. De Temple, J.Appl. Phys.47,1912,(1976)
31. D.C. Cartwright, S.Trajmar, A.Chutjian şi W.Williams, Phys. Rev, A 16, 1041 (1977)
32. E.L. Patterson, J.B.Gerardo, A. Wayne Johnson Appl.Phys. Letters 21 ,293 (1972)
33. R.W. Dreyfus, R.T. Hodgson, Appl.Phys.Letters 20,195,(1972)
34. D.C.Tyte " Carbon Dioxide Lasers", Advances in Quantum Electronics 1 ,129, (1970)
35. Anthony J. DeMaria, "Review of CW High-power CO_2 Lasers" Proc IEEE 61 ,731, (1973)
36. N.N.Sobolev, V.V.Sokovikov Uspehi fiziceskih Nauk,10,153(1967
37. J.J.Lowke, A.V.Phelps şi B.W.Irwin J.Appl.Phys 44, 4664 (1973)
38. G.J.Schultz, Phys.Rev. 135 A ,988 (1964)
39. M.J. Barton, von A.Engel, Phys.Letters 32 A ,173, (1970)
40. W.L. Nighan ,Appl.Phys. Letters 15 ,355 ,(1969).
41. Statz H., Tang C.L., şi Koster G.F. J.Appl.Phys.37,4278(1966)
42. Yardley, James T., şi Moore C.Bradley J.Chem.Phys.46,4491 (1967)
43. Moore C.Bradley, Wood Robert E., Hu Bei-Lok, Yardley James T.

(J.Chem.Phys. 16 ,4222 (1967)
44. Taylor Raymond L. şi Bitterman Steven Rev. Mod.Phys. 41, 26 (1969)
45. Cherrington B.E. " Gaseouselectronics and gas lasers"-Pergamon Press (1979)
46. Nighan W.L. Phys.Rev. A.2, 1989,(197o)
47. Lowke J.J.,Phelps A.V. şi Irwin B.W. J.Appl.Phys. 44,4664, (1973)
48. Fenstermaker,C.A. Leland W.T. şi Boyer K. Appl.Phys.Letters 2o, 56 (1972)
49. Moore C.Bradley, Wood Robert E.,Hu Bei-Lok, Yardley James T. J.Chem. Phys. 16 ,4222 (1967)
50. Cherrington B.E. " Gaseous Electronics and Gas Lasers",Pergamon Press(1979)
51. Mulliken R.S.,J.Chem.Phys.52, 517o, (197o)
52. Basov N.G.,Danilychev V.A.,şi Popov Y.M., Sov.J.Quant.Electr. 1, 18, (1971)
53. Koehler H.A.,Ferderber L.J.,Redhead D.L.,şi Ebert P.J. Appl. Phys.Letters 21 ,198,(1972)
54. Hoff P.W.,Swingle J.C.şi Rhodes C.K Opt.Commun 8 ,128,(1973 a
55. Gerardo J.B. şi Johnson A.W.,IEEE J.Quantum Electronics, 9, 748 (1973 a)
56. Gerardo, J.B. şi Johnson A.W. J.Appl.Phys.44,412o,(1973 b)
57. Hoff P.W.,Swingle J.C. şi Rhodes C.K. Appl.Phys. Letters 23, 245, (1973 b)
58. George E.V.şi Rhodes C.K. Appl.Phys.Letters 23, 139 (1973)
59. Rhodes C.K: IEEE. J.Quantum Electronics 1o ,153 ,(1974)
60. Ku R.T.,Verdeyen J.T.,Cherrington B.E. şi Eden J.G. Phys.Rev A 8,3123, (1973).
61. BoucignéR. şi Mortier P. J.Phys.D.3, 19o5,(197o)
62. Gerardo J.B, şi Johnson A.W,Bull.Am. Phys.Soc.21,17o (1976)
63. Werner C.W, George E.V, Hoff P.W şi Rhodes C.K.IEEE J.Quantum Electronics, 13 ,769, (1977).
64. Rice J.K şi Johnson A.W.,J.Chem.Phys.,63, 5235,(1975)
65. Johnson A.W.şi Rice J.K.,Bull.Am. Phys.Soc.21,169,(1976)
66. Hedges R.E.M.,Drummond D.L.şi Gallagher A. Phys.Rev.A 6,1519 (1972)
67. Keto,J. W.,Gleason R.E.,Jr.,Bonifield,T.D. şi Walters G.K. Chem.Phys.Letters, 42 ,125,(1976)
68. Johnson A.W.,and Gerardo J.B.,J.Chem.Phys.59,1738,(1973)
69. Zamir E.,Werner C.W.,Lapatovich W.P.şi George E.V.,Appl.Phys

Letters, 27,56, (1975)
70. Searles S.K.,Hart G.A.,Appl.Phys.Letters 27 ,243 (1975)
71. Ewing J.J şi Brau C.A. ,Appl.Phys.Letters 27,350,(1975)
72. Ault E.R.,Bradford R.S. şi Bhaumik M.L. Appl.Phys.Letters 27, 413,(1975)
73. Brau C.A. şi Ewing J.J. Appl.Phys.Letters 27, 435,(1975).
74. Hoffman J.M., Hays A.K. şi Tisone G.C., Appl.Phys.Letters 28 ,538, (1976)
75. Murray J.R. şi Powell H.T., Appl.Phys.Letters 29,252 (1976)
76. Eden J.G. şi Searles S.K.,Appl.Phys.Letters 29, 350, (1976)
77. Waynant Ronald W. Appl.Phys.Letters, 30, 234 (1977).
78. Dunning T.R. Jr.şi Hay P.J. Appl.Phys.Letters 28 ,649,(1976)
79. Rokni M.,Mangano J.A.,Jacob J.H. şi Hsia J.C. I EEE J. Quantum Electronics, 14 ,464; (1978)
80. Nighen W.L.,IEEE J. Quantum Electronics, 14, 714,(1978)
81. Greene A.E. şi Brau C.A., IEEE J.Quantum Electronics,14,951 (1978)
82. Parks J.A.,Appl Phys.Letters 31 ,297, (1977 b)
83. Eden J.Gary, Appl.Phys.Letters 31, 448, (1977)
84. Parks J.A.,Appl.Phys.Letters 31,297,(1977 b)
85. Burnham R.,Appl.Phys.Letters, 33 ,156, (1978)
86. Tang Kenneth Y.,Hunter R.O.,Jr.,Oldenettel J.,Howton C., Huestis D.,Eckstrom D.,Perry B.şi Mc Cusker M.,Appl.Phys. Letters 32, 226 (1978)
87. Eden J. Gary, Appl.Phys.Letters, 33 ,495,(1978)
88. Agârbiceanu I.,Agafiţei A.,Blănaru L.,Drăgănescu V.,Popescu I.M.,Vasiliu V.,Rev.Roum.Phys.13 169 (1968)
89. Drăgănescu V.,Axinte C.,Comăniciu N.,Duţu C.A.,St.Cerc.Fiz. 24 389 (1972).
90. Mihăilescu I.N.,Apostol I.,Popescu I.M.,Tatu V.S.,Rev.Roum. Phys.18 137 (1973).
91. Ursu I.,Mihăilescu I.N.,Prochorov A.M.,Konov V.I.,Lasers and Applications,The First Int.Conf."Tremds in Quanrum Electronics" Part 2 p.1,Bucharest (1983)

CAPITOLUL VII

1. Bertolotti M.,Muzii L.şi Sette D.,Nuovo Cimento,26,401,(1962)
2. Hanes G.R. şi Stoicheff B.P.,Nature 195,587,(1962)
3. Abella I.D.şi Townes C.H.,Nature 192,957,(1961)
4. Mc Murtry B.J.,Appl.Optics 2 ,767, (1963)

5. Domenico L.Lr., Pantell R.H., Svelto O. şi Weaver J.N., Appl.Phys. Lett. 1, 77, (1962)
6. Hughes T.P. şi Young K.M. Nature, 196, 332, (1962)
7. Hughes T.P., Nature, 195, 325, (1962)
8. Berkley D.A. şi Wolga G.J. Phys.Rev.Letters 9, 479, (1962)
9. Maiman T.H., Hoskins R.H., D'aenens I.J., Asawa C.K şi Evtuhov V Phys.Rev. 123, 1151, (1961)
10. Mc Clung F.J., Schwartz S.E. şi Meyers F.J.J.Appl.Phys.33, 3139 (1962)
11. Maiman T.H. Phys.Rev. Lett.4, 564, (1960)
12. Schawlow A.L. Avances in Quantum Electronics, Columbia Univ. Press, New York, p.50 (1961)
13. Collins R.J., Nelson D.F., Schawlow A.L. Phys.Rev.Letters 5, 303, (1960)
14. Evtuhov V. şi Neeland J.K., Appl.Optics 1 517, (1962)
15. Galanin M.D., Leontovici A.M. şi Chizhikova Z.A.J.E.T.F. 16, 249 (1963) şi 43, 347 (1962).
16. Nelson D.F. şi Boyle W.S., Appl.Oprics 1, 181, (1982)
17. Duţu C. A.Doru "Laserul-lumina de mîine" Bucureşti (1981)
18. Hellwarth R.W., Advances in Quantum Electronics, Columbia Univ Press, New York, (1961)
19. Collins R.J. şi Kisliuk, J. Appl.Phys, 33, 2009, (1962)
20. Mc Clung F.J. şi Hellwarth R.W. JAppl.Phys.33, 828, (1962)
21. De Maria A.J., Gagosz R. şi Barnard G., J.Appl.Phys.34, 453, (1963
22. Kafalas P., Masters J.I. şi Murray M.E.J.Appl.Phys.35, 2340 (1964)
23. Soffer B.H., J.Appl.Phys.35, 2551 (1964)
24. Soffer B.H. şi Hoskins R.H., Nature, 204, 276, (1964).
25. Carmichael C.H. şi Simpson G.N., Nature 202, 787, (1964)
26. Sooy W.R., Geller M. şi Bortfeld D.P. Appl.Phys.Lett.5, 54 (1964
27. Statz H. şi De Mars G." Quantum Electronics" Univ.Press, New York, 530, (1960)
28. Wagner W.G. şi Lengyel B.A., J.Appl.Phys.34, 2040, (1963)
29. Wang C.C., Proc. I EEE 51, 1767, (1963).
30. Menat M. J. Appl.Phys. 36, 73, (1965)
31. Vuylsteke A.A. J.Appl.Phys.34 , 1615, (1963).
32. Sorokin P.P. şi Stevenson M.J. Phys.Rev.Lett.5, 557 (1960)
33. Dieke G.H. şi Crosswhite H.M. Appl.Optics 2 , 675 (1963).
34. Johnson L.F., J.Appl.Phys.34 , 897, (1963).
35. Johnson L.F. şi R.A. Thomas, Phys.Rev.131, 2038 (1963).
36. Hoskins R.H. şi Soffer B.H., Appl.Phys.Lett. 4 , 22 , 1964.
37. Soffer B.H. şi Hoskins R.H. Appl.Phys.Lett 4, 113, 1964.

BUCUREŞTI UNIVERSITY LIBRARY

38. Suitzer F., Phys.Rev. Letters 7,444, 1961
39. Vanykov M.P.,Isaenko V.I. şi Liubimov V.V. J.E.T.F.,17,778, 1963
40. Bonci-Brnevici A.M., Kariss Ia. E. şi Profilov P.P. Optica i Spectroscopia 14 ,438, (1963); 14 ,824 ,(1963)
41. Young C.G., Appl.Phys. Letters, 2 ,151,(1963)
42. Kariss Ia. E. şi Feoplov P.P. Optica i Spectroscopia 14,89 (1963) ; 14 ,169, (1963)
43. Keck P.H.,Redmann J.J., White C.E. şi Dekinder R.E. Jr., Appl.Optics,2 ,827, (1963)
44. Johnson L.F.,Boyd G.D., Nassan K. şi Soden R.R.,Phys.Rev. 126, 1406 (1962)

CAPITOLUL VIII

1. Schäfer F.P., Schmidt W.,Volze T. Appl.Phys.Letters 9 , 8, 306, (1968).
2. "Lazerî na crasiteleah",sub redacţia lui Schäfer F.P. Traducere din limba engleză în limba rusă.Editura „Mir"1976
3. Popescu D.,Stănciulescu C.,Bobulescu R.C.Brătescu M.A., Popescu I.I. Analele Universităţii Bucureşti (1976).
4. Popescu D.,Bobulescu R.C.,Surmeian A.,Ceauşescu Nicu, Popescu I.I. Rev.Roum.Phys. 24 ,773 (1979).
5. Popescu D.,Bobulescu R.C.,Stănciulescu C.,Surmeian A., Ceauşescu Nicu, Popescu I.I.,Collins C.B.,Rev.Roum.Phys, 25 771 (1980).
6. „Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules" Edited by H. Walther. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1976)
7. Pascu M.L., " Lasers and applications" The third international school of coherent optics- Part 1, pag. 181 Bucharest-1983.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Pag.

Cuvînt înainte 1

A. LASERI CU GAZE ATOMICE 3

CAPITOLUL I. EMISIA SI ABSORBTIA RADIATIEI DE CĂTRE SISTEMELE ATOMICE 3

CAPITOLUL II. INTENSITATEA LINIILOR SPECTRALE.. 13

CAPITOLUL III. SPECII ATOMICE ŞI IONICE IN STARE EXCITATA 23

- Populareа stărilor excitate în condiţiile dezexcitării radiative dominante 24
- Populareа stărilor excitate cînd dominanta este dezexcitată prin ciocniri a speciilor atomice.....25
- Populareа atomilor metastabili de neon pe starea $1S_5$ 25
- Specii de atomi metastabili de He ($2\,^3S$) 37

CAPITOLUL IV .LASERI CU GAZE ATOMICE NEUTRE.....44

1. Conceptul de laser 44
2. Inversia de populaţie şi cîştigul optic.....44
3. Semnal mic de cîştig, intensitate de saturare şi amplitudinea oscilaţiei..... 47
4. Puterea obţinută de la amplificator de radiaţii tip laser 51
5. Laserul cu He-Ne.....52

5.1. Ecuaţiile ratei. Inversia de populaţie şi cîştigul optic la laserul cu He-Ne 54

5.2. Legile de similitudine pentru laserul cu He-Ne.....61

5.3. Interacţii implicînd tranziţia în cascadă..... 63

5.4. Dispozitiv experimental privind laserul cu He-Ne 64

BCU IASI / CENTRE UNIVERSITAIRE LIBRARY

6. Laseri pompaţi prin ciocniri electronice.....66
CAPITOLUL V. LASERI IONICI.....7o
1. Laseri cu vapori metalici 7o
2. Laseri ionici cu gaze rare-.....72
2.1.Laseri ionici cu argon 72
B. LASERI CU GAZ MOLECULAR 79
CAPITOLUL VI. ELEMENTE DE SPECTROSCOPIE MOLECULARA. LASERI CU DIFERITE GAZE MOLECULARE.....79
1.Noţiuni fundamentale de spectroscopie moleculară 79
A. ROTATIA 79
B. Vibraţia.....8o
C. Nivelele de energie şi spectrele moleculare de vibraţie-rotaţie.....81
c_1-Nivelele de energie.....81
c_2-Funcţiile proprii.....84
c_3-Spectrul infraroşu de vibraţie-rotaţie.... 85
c_4-Spectrul Raman 88
c_5-Studiul intensităţii spectrelor de rotaţie-vibraţie.Distribuţia termică a stărilor cuantice.....89
D.-Stările electronice ale moleculei biatomice Cazul moleculei ion de H (H_2^+) 97
D_1-Cazul moleculelor biatomice cînd se neglijează spinul 1oo
$D_{1.a}$-Proprietăţile de simetrie ale funcţiilor de undă 1o4
D_1.b-Regulile de selecţie pentru tranziţiile optice în moleculele biatomice..... 1o6
$D_{1.c}$-Distribuţia de intensitate în bandele electronice.....111
2. -Laseri moleculari cu H (H_2) 116
3. -Laserul cu azot molecular (N_2).....118
4. -Laseri cu bioxid de carbon (CO_2).....125
4.1-Mecanisme de excitare a nivelelor superioare.....127
4.2-Mecanisme de relaxare ale nivelelor laser.13o
4.3.Distribuţia electronilor pe energii şi raporturile transferării de putere.....

4.4. Model cinetic de laser 138
5. - Laseri cu excimeri 143
5.1. Excimeri cu gaze rare 144
5.2. Excimeri cu gaz rar - monohalogen 150
5.3. Laserii cu mercur - halogeni 154
C. LASERI CU MEDII ACTIVE SOLIDE, DIELECTRICE
SI SEMICONDUCTOARE.....156
CAPITOLUL VII. LASERI CU SOLID 156
1. Laserul cu rubin
1.a -Proprietăţi spectrale ale rubinului 158
1.b.-Starea de polarizare a radiaţiei laser.....162
1.c.-Diagrama radiaţiei în secţiunea fasciculului
laser.....162
1.c'-Puterea şi randamentul laserului cu rubin..164
1.d.-Laseri implicînd tehnici de impulsuri
gigantice.....167
1.e.-Teoria formării pulsurilor laser gigantice.
Punerea problemei în ecuaţie 174
Stabilirea condiţiilor optimale de funcţio-
nare 186
2. Laseri cu solid cu patru nivele 190
2.1. Noţiuni privind spectroscopia ionilor de
pămînturi rare.....192
2.2. Laserul cu neodim 196
2.3. Laser cu uraniu 202
3. Laseri cu semiconductori 205
D. LASERI DE FRECVENTA VARIABILA
CAPITOLUL VIII. LASERI CU COLORANTI 208
BIBLIOGRAFIE 212
CUPRINSUL.....223

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Bun de tipar SEPT.1984 Apărut sept.1984
Tiraj 423 ex. Coli tipar (Fasc.) 11

Tipar executat sub comanda nr. 75/1984
Tipografia Universităţii Bucureşti

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lei 17,70

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY